



(51) МПК
C23C 22/68 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015144462, 13.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.03.2014

Дата регистрации:
 11.08.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 16.03.2013 US 61/802,615

(43) Дата публикации заявки: 21.04.2017 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 11.08.2017 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 16.10.2015

(86) Заявка РСТ:
 US 2014/025841 (13.03.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2014/151491 (25.09.2014)

Адрес для переписки:
 109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент"

(72) Автор(ы):
 МОРРИС, Эрик Л. (US)

(73) Патентообладатель(и):
 ПРК-ДЕСОТО ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК.
 (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 2002096230 A1, 25.07.2002. US
 20040009300A1, 15.01.2004. US 2010151253 A1,
 17.06.2010. WO 2008084503 A1, 17.07.2008. US
 3340001 A, 05.09.1967. EP 1690961 A1,
 16.08.2006. RU 2405064 C2, 27.11.2010.

(54) КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению конверсионного покрытия на металлической поверхности. Предложена конверсионная композиция для нанесения на металлический субстрат, содержащая комплексообразователь для металлов в количестве от 0,005 г/1000 г композиции до 3 г/1000 г композиции, способный связывать и/или удалять медь и/или железо с поверхности металла, катион металла и водный

носитель. Также предложены изделие с нанесенным покрытием и способ его производства. Предложенная композиция обеспечивает удаление меди и/или железа с обрабатываемой металлической поверхности, а также последующее получение конверсионного покрытия, повышающего коррозионную стойкость металлической поверхности. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 627 832 C2

RU 2 627 832 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 22/68 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2015144462, 13.03.2014**

(24) Effective date for property rights:
13.03.2014

Registration date:
11.08.2017

Priority:

(30) Convention priority:
16.03.2013 US 61/802,615

(43) Application published: **21.04.2017** Bull. № 12

(45) Date of publication: **11.08.2017** Bull. № 23

(85) Commencement of national phase: **16.10.2015**

(86) PCT application:
US 2014/025841 (13.03.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/151491 (25.09.2014)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):
MORRIS, Erik L. (US)

(73) Proprietor(s):
PRK-DESOTO INTERNESHNL, INK. (US)

(54) **COMPLEXING AGENTS FOR METALS AS CORROSION INHIBITORS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: conversion composition is proposed for applying a substrate to a metal containing a complexing agent for metals in the amount of 0.005 g/1000 g of the composition to 3 g/1000 g of the composition capable of binding and/or removing copper and/or iron from the metal surface, a metal cation and

an aqueous carrier. A coated product and a method of its production are also proposed.

EFFECT: composition provides removal of copper or iron from treated metal surface, as well as subsequent production of conversion coating that increases corrosion resistance of the metal surface.

16 cl, 1 tbl

C 2
2
8
3
2
2
6
2
7
8
3
2
R U

R U
2
6
2
7
8
3
2
C 2

Перекрестная ссылка на родственную заявку (заявки)

Для настоящего изобретения испрашивается приоритет и преимущества в соответствии с Предварительной заявкой на патент США №61/802,615, поданной 16 марта 2013 г. в Ведомство США по патентам и товарным знакам, полное содержание которой включено в настоящий текст посредством ссылки.

Предпосылки создания изобретения

Окисление и разложение металлов, применяемых в аэрокосмической области, в коммерческих и частных областях применения, представляют собой серьезную и затратную проблему. Для предотвращения окисления и разложения металлов, используемых в указанных областях, на поверхность металла можно наносить защитное покрытие. Это защитное покрытие может быть единственным покрытием, наносимым на металл, или могут наноситься другие покрытия для дополнительной защиты поверхности металла. Одной из проблем, с которыми могут столкнуться производители при нанесении покрытия на поверхность металла в целях предотвращения коррозии, является то, что другие металлы на поверхности могут взаимодействовать с растворами конверсионного покрытия и препятствовать надлежащему нанесению на поверхность металла содержащихся в конверсионном покрытии веществ, ингибирующих коррозию.

Коррозионно-стойкие покрытия известны в области покрытий для металлов, и устаревшие технологии включают использование покрытий на основе хрома, которые могут эффективно препятствовать коррозии на металлической поверхности, но оказывают нежелательное воздействие на окружающую среду. Известны также другие коррозионно-стойкие покрытия, включая некоторые не содержащие хрома покрытия и/или предварительные покрытия, которые могут предупреждать или снижать окисление и разложение металлов, помогая повысить коррозионную стойкость.

Было предпринято несколько попыток добавить в обезжиривающее средство или раскислитель для металла вещества, удаляющие медь и/или железо, поскольку было обнаружено, что медь и/или железо на поверхности увеличивают склонность металла к коррозии. Однако было обнаружено, что такие композиции не способствуют нанесению последующего конверсионного покрытия. Соответственно, существует потребность в композиции, способной удалять медь и/или железо, которая способствовала бы также нанесению последующего конверсионного покрытия

Краткое описание изобретения

Композиция для нанесения на металлический субстрат содержит комплексообразователь для металлов, катион металла и водный носитель.

Подробное описание изобретения

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, композиция для нанесения на металлический субстрат содержит водный носитель, комплексообразователь для металлов, способный связывать и/или удалять медь и/или железо, или оба металла, с поверхности металла (например, поверхность алюминия или алюминиевого сплава), и ингибитор коррозии, содержащий катион металла. В некоторых вариантах осуществления катион металла включает редкоземельный элемент (например, катионы Се (церия) и/или Y (иттрия)), Zr (цирконий), катион металла Группы I (например, Li (литий)) и/или Zn (цинк). В некоторых вариантах осуществления катион металла может включать Cr (хром). Однако в других вариантах осуществления композиция практически не содержит хрома. В настоящем изобретении термин "практически" используется как аппроксимирующий термин, а не как термин, определяющий количественную степень. Кроме того, термин "практически не содержит хрома" используется как аппроксимирующий термин для обозначения того, что

количество хрома в композиции ничтожно, так что, если хром и присутствует в композиции, то только в виде случайной примеси. В некоторых вариантах осуществления катион металла присутствует в композиции в форме соли, и соль может включать нитрат иттрия, нитрат церия, хлорид церия, фторид цинка, гексафторцирконат и/или карбонат лития.

Комплексообразователь для металлов может включать соединение, способное связываться с медью и/или железом, или обоими металлами, на поверхности металлического субстрата (например, субстрата в виде алюминиевого сплава). Термин "комплексообразователь для металлов" в настоящем изобретении означает металл-хелатирующее соединение, содержащее две или больше координационных связей между полидентатным лигандом и одним центральным атомом. В некоторых вариантах осуществления комплексообразователь для металлов может включать органическое соединение, и может также именоваться в настоящем тексте хелантом, хелатором, хелатирующим агентом, хелатирующим соединением или секвестрантом.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения комплексообразователь для металлов может быть включен в композицию для нанесения на металлический субстрат (например, в раствор конверсионного покрытия). При первоначальном контакте металлического субстрата с композицией присутствующие на поверхности медь и/или железо будут вызывать выделение H_2 , смещая локальное значение pH в OH-обогащенную область. Такое изменение локального значения pH позволяет наносить больше ингибирующих коррозию соединений (например, ионов редкоземельного металла, Zr, Cr или Zn). При нанесении композиции и соединений, ингибирующих коррозию, на поверхность металлического субстрата, комплексообразователь для металлов удаляет медь и/или железо с поверхности металла. Без меди и/или железа на поверхности металла металл менее склонен к коррозии, и нанесенные соединения, ингибирующие коррозию, могут более эффективно защищать или пассивировать поверхность металла. Соответственно, композиции по некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения содержат комплексообразователь для металлов, способный связывать металлы (например, Cu и/или Fe) на поверхности металлического субстрата (например, алюминиевого сплава), способствуя нанесению композиции и коррозионной стойкости.

В настоящем изобретении перечисленные далее термины имеют приведенные ниже значения.

Термин "соль" в настоящем изобретении означает ионно-связанное неорганическое соединение и/или ионизированный анион и катион одного или больше неорганических соединений в растворе.

Термин "субстрат" в настоящем изобретении означает материал, имеющий поверхность. Применительно к нанесению конверсионного покрытия термин "субстрат" означает металлический субстрат, такой как алюминий, железо, медь, цинк, никель, магний и/или сплав любых из перечисленных металлов, включая (но не ограничиваясь только этим) сталь. Примеры субстратов включают алюминий и сплавы алюминия. Дополнительные примеры субстратов включают алюминиевые субстраты с высоким содержанием меди (т.е. субстраты, включающие сплав, содержащий и алюминий, и медь, где содержание меди в сплаве является высоким, например количество меди в сплаве составляет от 3 до 4%).

Термин "конверсионное покрытие", также обозначаемый в настоящем тексте как "конверсионная обработка" или "предварительная обработка", означает такую обработку металлического субстрата, которая изменяет химический состав поверхности

металла. Термины "конверсионная обработка" и "конверсионное покрытие" означают также такое нанесение на поверхность металла или такую обработку поверхности

металла, при которых металлический субстрат контактирует с водным раствором, содержащим металлический элемент, отличный от металла, содержащегося в субстрате. Кроме того, термины "конверсионное покрытие" и "конверсионная обработка" относятся к водному раствору, содержащему металлический элемент, входящий в контакт с металлическим субстратом из другого элемента, при котором поверхность субстрата частично растворяется в данном водном растворе, что приводит к осаждению покрытия на металлическом субстрате (необязательно с помощью внешней движущей силы для нанесения покрытия на металлический субстрат).

Термин "редкоземельный элемент" в настоящем изобретении означает элемент Группы ШВ (или лантаноидной серии) периодической таблицы элементов или иттрий. Группа элементов, известных как редкоземельные элементы, включает, например, элементы 57-71 (т.е., La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) и иттрий. В некоторых вариантах осуществления, однако, как указано ниже, термин «редкоземельный элемент» может означать La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y.

Термин "ион металла из Группы IA" или "ион металла из Группы 1" в настоящем изобретении означает ион или ионы элементов из первого столбца периодической таблицы (за исключением H). Группа элементов, идентифицируемая как Группа IA или Группа 1 (за исключением H), известна также как щелочные металлы и включает, например, Li, Na, K, Rb, Cs и Fr.

Термин "ион металла из Группы IIA" или "ион металла из Группы 2" в настоящем изобретении означает ион или ионы элементов из второго столбца периодической таблицы. Группа элементов, идентифицируемая как Группа IIA или Группа 2, известна также как щелочноземельные металлы и включает, например, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra.

Термин "комплексообразователь для металлов" в настоящем изобретении означает соединение, способное координироваться с медью и/или железом, или с обоими этими металлами, на поверхности металлического субстрата (например, субстрат в виде алюминиевого сплава). В некоторых вариантах осуществления термин "комплексообразователь для металлов" может означать металл-хелатирующий агент, содержащий две или больше координационных связей между полидентатным лигандом и единственным центральным атомом. В некоторых вариантах осуществления комплексообразователь для металлов может представлять собой органическое соединение, и может также именоваться в настоящем тексте хелантом, хелатором, хелатирующим агентом, хелатирующим соединением или секвестрантом

В настоящем изобретении термин "содержит" и его вариации, такие как "содержащий" и "содержат", не исключает присутствия других добавок, компонентов, чисел, ингредиентов и стадий.

Все описанные количества приведены в весовых процентах от общего веса композиции при 25°C и атмосферном давлении, если не указано иное.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения композиция для нанесения на металлический субстрат (например, субстрат в виде алюминиевого сплава) содержит ингибитор коррозии, содержащий катион металла, и комплексообразователь для металлов. Комплексообразователь для металлов может быть способен связывать и/или удалять медь и/или железо, или оба этих металла, с поверхности металлического субстрата (например, субстрата, представляющего собой алюминий или сплав алюминия).

В некоторых вариантах осуществления комплексообразователь для металлов включает металл-хелатирующее соединение, которое связывается, например координируется, с соединениями меди и/или железа на поверхности металлического субстрата (например, алюминиевого сплава), удаляя (или уменьшая количество) соединения меди и/или железа с поверхности металлического субстрата (например, субстрата в виде алюминиевого сплава). Примеры комплексообразователей для металлов включают соединения, имеющие способность растворять, например солиобилизовать, медь и/или железо. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в композиции в количестве от 0,005 г на литр композиции до 3 г на литр композиции, и в некоторых вариантах осуществления - от 0,01 г на литр композиции до 0,3 г на литр композиции. Неограничивающие примеры подходящих классов соединений, которые могут использоваться в качестве металл-хелатирующих соединений, включают азолы, амины, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), метиламин, мочевины, тиомочевины, другие сераорганические соединения, такие как имеющие общую структуру $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=S$, тиоамиды формулы $RC(S)NR_2$, где группы R, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 каждая независимо представляют собой углеводородный заместитель, такой как, например, алкильная или замещенная алкильная группа и т.п., протеины, полисахариды, полинуклеиновые кислоты, аминокислоты, такие как глутаминовая кислота и гистидин, органические поликислоты, такие как малаты, глицинаты и цитраты, различные другие органические кислоты, такие как аскорбиновая кислота, и полипептиды, такие как фитохелатины.

Некоторые неограничивающие примеры подходящих хелатирующих соединений включают ацетилацетон, аэробактин, аминоэтилэтанолламин, АТМР (аминотрис (метиленфосфоновая кислота)), ВАРТА (1,2-бис(о-аминофенокс)этан- N,N,N',N' -тетрауксусная кислота), ВДН2 (N,N' -бис(2-меркаптоэтил)изофталамид), бензотриазол, бипиридин, 2,2'-дипиридин, 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(диметиларсино)бензол, 1,2-бис(диметилфосфино)этан, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), Chelex 100 (стирол-дивинилбензольный сополимер, содержащий иминодиуксусную кислоту, доступный от Bio-Rad Laboratories, Inc., Hercules, CA), лимонную кислоту, корролы, краун-эфир, 18-краун-6 (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан), криптанды, 2,2,2-криптанд, циклен (1,4,7,10-тетраазациклододекан), дефаросирокс ([4-[(3Z,5E)-3,5-бис(6-оксо-1-циклогекса-2,4-диенилиден)-1,2,4-триаколидин-1-ил]бензойная кислота), деферипрон (3-гидрокси-1,2-диметилпиридин-4(1H)-он), дефероксамин (N' -{5-[ацетил(гидрокси)амино]пентил}-N-[5-({4-[(5-аминопентил)(гидрокси)амино]-4-оксобутаноил}амино)пентил]-N-гидроксисукцинамид, также известный как N' -[5-(ацетил-гидрокси-амино)пентил]-N-[5-[3-(5-аминопентил-гидрокси-карбамоил)проианоиламино]пентил]-N-гидрокси-бутан диамид), дексразоксан (4-[(2S)-2-(3,5-диоксопиперазин-1-ил)пропил]пиперазин-2,6-дион), транс-1,2-диаминоциклогексан, 1,2-диаминопропан, дибензоилметан, диэтилентриамин, диглим, 2,3-дигидроксибензойная кислота, димеркаптол, 2,3-димеркапто-1-пропансульфоновая кислота, димеркаптоянтарная кислота, диметилглиоксим, DIOP (2,3-О-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан), дифенилэтилендиамин, DOTA (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), DOTA-TATE (ВОТА-(Тур³)-октреотат), DTPMP (диэтилентриаминпента(метилен-фосфоновая кислота), также известная как [(фосфонометил)имино]]бис[[2,1-этандинитрилобис(метилен)]]тетраakis-фосфоновая кислота), EDDHA (этилендиамин- N',N' -бис(2-гидроксифенилуксусная кислота, также

известная как 2-[2-[[2-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-2-оксоэтил]амино]этиламино]-2-(2-гидроксифенил)уксусная кислота), EDDS (этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота), EDTMP (этилендиамин тетра(метиленфосфоновая кислота), также известная как [бис(фосфонометил)амино]метилфосфоновая кислота), EGTA (этиленгликоль тетрауксусная кислота, также известная как этиленгликоль-бис(2-аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота), 1,2-этандиол, этилендиамин, этилендиаминтетрауксусная кислота, этидроновая кислота, феррихром (бис[3-[ацетил(оксидо)амино]пропил]-2,5,8,11,14,17-гексаоксо-3,6,9,12,15,18-гексазациклооктадец-1-ил]пропил]-N-оксидоацетамид), флуо-4 (2-{[2-(2-{5-[бис(карбоксиметил)амино]-2-метилфенокси}этокси)-4-(2,7-дифтор-6-гидрокси-3-оксо-3H-ксантен-9-ил)фенил](карбоксиметил)амино}уксусная кислота), фура-2 (аминополикарбоновая кислота), глюконовая кислота, глиоксаль-бис(мезитилимин), гексафторацетилацетон, гомолимонная кислота, иминодиуксусная кислота, индо-1 (2-[4-(бис(карбоксиметил)амино)-3-[2-[2-(бис(карбоксиметил)амино)-5-метилфенокси]этокси]фенил]-1H-индол-6-карбоновая кислота), ацетилацетонаты металла, дитиолоновые комплексы металла, металлокрауны, нитрилотриуксусная кислота, пендетид (N⁶-[N-[2-[[2-[Бис(карбоксиметил)амино]этил](карбоксиметил)амино]этил]-N-(карбоксиметил)глицил]-N²-(N-глицил-L-тирозил)-L-лизин), пеницилламин ((2S)-2-амино-3-метил-3-сульфанил-бутановая кислота), пентетовая кислота (диэтилентриамин пентауксусная кислота, также известная как ДТРА, H₅dtpa, и пента(карбоксиметил)диэтилентриамин), фенантролин, о-фенилендиамин, фанефос ((S)-(+)-4,12-бис(дифенилфосфино)-[2.2]-парациклофан, также известный как (R)-(-)-4,12-Бис(дифенилфосфино)-[2.2]-парациклофан), фосфонаты, фитохелатины, полиаминкарбоновая кислота, полиаспарагиновая кислота, порфин (также известный как порфин), порфирины, 3-пиридилникотинамид, 4-пиридинилникотинамид, диэтилдитиокарбамат натрия, полиаспартат натрия, терпиридин, тетраметилэтилендиамин, тетрафенилпорфирин, 1,4,7-триазациклононан, триэтилететрамин, трифос (фосфорорганические лиганды, такие как, например, бис(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин, 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан, бис(дифенилфосфинофенил)фенилрфосфин), тринатрия цитрат, транс-1,2-диаминоциклогексан и 1A,7-триазациклононан.

Неограничивающие примеры азольных соединений, подходящих для использования в качестве комплексообразователя для металлов, включают циклические соединения, содержащие 1 атом азота, такие как пирролы, 2 или больше атомов азота, такие как пиразолы, имидазолы, триазолы, тетразолы и пентазолы, 1 атом азота и 1 атом кислорода, такие как оксазолы и изоксазолы, и 1 атом азота и 1 атом серы, такие как тиазолы и изотиазолы. Неограничивающие примеры подходящих азольных соединений включают 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол (CAS: 1072-71-5), 1H-бензотриазол (CAS: 95-14-7), 1H-1,2,3-триазол (CAS: 288-36-8), 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол (CAS: 2349-67-9), также называемый 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол, и 2-амино-1,3,4-тиадиазол (CAS: 4005-51-0). В некоторых вариантах осуществления, например, азол включает 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол.

Катион металла в ингибиторе коррозии может включать различные катионы металлов, обладающие способностью ингибировать коррозию. Например, в некоторых вариантах осуществления катион металла может включать редкоземельный элемент, такой как, например, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и/или Y. В некоторых вариантах осуществления редкоземельный элемент включает La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и/или Y. Например, в некоторых вариантах

осуществления редкоземельный элемент включает Ce, Y, Pr и/или Nd. Другие подходящие катионы металлов включают катионы металлов Группы IA или Группы II (т.е., щелочные металлы и щелочноземельные металлы) или катионы переходных металлов (например, Zr и/или Zn). В некоторых вариантах осуществления, например, катион металла может

5

включать Ce, Y, Pr, Nd, Zr, Zn, Li, Na, K и/или Mg. Катион металла может присутствовать в композиции в концентрации от 0,05 грамм на литр композиции до 25 грамм на литр композиции. Например, в некоторых вариантах осуществления катион металла может присутствовать в композиции в концентрации от 0,05 грамм на литр композиции до 16 грамм на литр композиции. В некоторых

10 вариантах осуществления, например, катион металла может присутствовать в композиции в концентрации от 0,1 грамм на литр композиции до 10 грамм на литр композиции. Например, в некоторых вариантах осуществления катион металла может присутствовать в композиции в концентрации от 1 грамм на литр композиции до 5 грамм на литр композиции. Например, когда катион металла включает редкоземельный

15 катион или катион переходного металла, редкоземельный катион или катион переходного металла может присутствовать в концентрации от 0,05 грамм на литр композиции до 25 грамм на литр композиции, или от 0,1 грамм на литр композиции до 10 грамм на литр композиции. Когда катион металла включает катион щелочного металла или катион щелочноземельного металла, то катион щелочного металла или

20 катион щелочноземельного металла может присутствовать в концентрации от 0,05 грамм на литр композиции до 16 грамм на литр композиции, или от 1 грамм на литр композиции до 5 грамм на литр композиции. Как описано ниже более детально, катион металла может присутствовать в композиции в форме соли металла, в этом случае указанные в настоящем тексте количества отражают количество соли в композиции.

25

Как отмечалось выше, катион металла может присутствовать в композиции в форме соли (т.е. соль металла может служить источником катионов металла в композиции), содержащей анион и катион металла в качестве катиона в соли. Анион в соли может представлять собой любой подходящий анион, способный образовывать соль с

редкоземельными элементами, щелочными металлами, щелочноземельными металлами

30 и/или переходными металлами. Неограничивающие примеры анионов, подходящих для образования соли со щелочными металлами, щелочноземельными металлами, переходными металлами и редкоземельными элементами, включают карбонаты,

35

гидроксиды, нитраты, галогениды (например, Cl⁻, Br⁻, I⁻ или F⁻), сульфаты, фосфаты и силикаты (например, ортосиликаты и метасиликаты). Например, соль металла может

включать карбонат, гидроксид, галогенид, нитрат, сульфат, фосфат и/или силикат (например, ортосиликат или метасиликат) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Mn, Tc, Re, Bh, Fe, Ru, Os, Hs, Co, Rh, Ir, Mt, Ni, Pd, Pt, Ds, Cu, Ag, Au, Rg, Zn, Cd, Hg и/или Cn. В некоторых вариантах осуществления, например, соль металла

40 может включать карбонат, гидроксид, галогенид, нитрат, сульфат, фосфат и/или силикат (например, ортосиликат или метасиликат) Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd и/или Hg. В некоторых вариантах осуществления, например, соль металла может включать карбонат, гидроксид,

45 галогенид, нитрат, сульфат, фосфат и/или силикат (например, ортосиликат или метасиликат) Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd и/или Hg. Например, в некоторых вариантах осуществления соль металла

может включать карбонат, гидроксид, галогенид, нитрат, сульфат, фосфат и/или силикат (например, ортосиликат или метасиликат) Ce, Y, Pr, Nd, Zr, Zn, Li, Na, K и/или Mg. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления композиция может содержать по меньшей мере две соли металла, и эти по меньшей мере две соли металла могут содержать различающиеся анионы и/или катионы. Например, эти по меньшей мере две соли металла могут содержать различающиеся анионы, но одинаковые катионы, или могут содержать различающиеся катионы, но одинаковые анионы.

В некоторых вариантах осуществления композиция может дополнительно содержать окислитель. Можно применять любой подходящий окислитель, неограничивающие примеры которых включают органические пероксиды, такие как бензоил пероксиды, озон и нитраты. Одним неограничивающим примером подходящего окислителя является пероксид водорода. В некоторых вариантах осуществления окислитель может присутствовать в композиции в количестве от 0,001 вес. % до 15 вес. %. Например, в некоторых вариантах осуществления окислитель может представлять собой 30%-ный раствор пероксида водорода, присутствующий в количестве от 0,001 вес. % до 15 вес. %, например от 0,002 вес. % до 0,006 вес. %.

В некоторых вариантах осуществления композиция может представлять собой водную композицию покрытия, и композиция может поэтому дополнительно включать водный носитель, который может необязательно содержать один или больше органических растворителей. Неограничивающие примеры таких подходящих растворителей включают пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин, низкомолекулярные спирты и т.д. В случае его использования, органический растворитель может присутствовать в композиции в количестве от 30 грамм растворителя на 12 литров композиции до 6 литров растворителя на 12 литров композиции, а остальное количество носителя представляет собой воду. Например, в некоторых вариантах осуществления органический растворитель может присутствовать в композиции в количестве от 100 грамм растворителя на 12 литров композиции до 2 литров растворителя на 12 литров композиции, а остальное количество носителя представляет собой воду. В некоторых вариантах осуществления, однако, водный носитель представляет собой, главным образом, воду, например деионизованную воду. Водный носитель содержится в количестве, достаточном для создания в композиции описанных выше концентраций ионов металлов и комплексообразователей для металлов.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения композиция может дополнительно содержать одну или больше добавок для обеспечения коррозионной стойкости, адгезии к металлическому субстрату, адгезии к следующим слоям покрытия, или для достижения других желаемых эстетических или функциональных эффектов. Добавка, в случае ее применения, может присутствовать в композиции в количестве от 0,01 весовых процентов до 80 весовых процентов из расчета на общий вес композиции. Эти необязательные добавки можно выбирать в соответствии с желаемыми функциональными характеристиками получаемого покрытия и/или областью его применения или предполагаемого использования. Подходящие добавки могут включать твердый или жидкий компонент, смешанный с композицией в целях изменения одного или нескольких свойств композиции. Добавка может включать, например, поверхностно-активное вещество, которое помогает смачивать металлический субстрат, и/или другие добавки, которые могут помочь в достижении определенных характеристик поверхности, например для получения неровной поверхности или ровной поверхности. Другие неограничивающие примеры подходящих добавок включают регуляторы текучести, тиксотропные средства, такие как бентонитовая глина, желатины, целлюлоза,

дегазирующие средства, обезжиривающие вещества, пеногасители, органические соразтворители, катализаторы, красители, аминокислоты, соединения мочевиного типа, комплексообразователи, стабилизаторы валентности и т.п., а также другие общеизвестные вспомогательные вещества. Подходящие добавки известны в области
5 составления композиций покрытий для поверхностей и могут применяться в описанных композициях в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, как будет понятно из настоящего описания квалифицированным специалистам в данной области техники.

В некоторых вариантах осуществления композиция может дополнительно содержать
10 поверхностно-активное вещество (такое как, например, анионогенное, неионогенное и/или катионогенное поверхностно-активное вещество), смесь поверхностно-активных веществ или детергентный водный раствор. Неограничивающие примеры некоторых подходящих коммерчески доступных поверхностно-активных веществ включают Dynol
15 604 и Carbowet DC-01 (оба доступны от Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA) и Triton X-100 (доступно от The Dow Chemical Company, Midland, MI). Поверхностно-активное вещество, смесь поверхностно-активных веществ или детергентный водный раствор могут присутствовать в композиции в количестве от 0,0003 вес. % до 3 вес. %, например от 0,000375 вес. % до 1 вес. %, или 0,02 вес. %. В одном варианте осуществления композицию, содержащую поверхностно-активное вещество, смесь поверхностно-
20 активных веществ или детергентный водный раствор, можно использовать для комбинирования стадии очистки металлического субстрата и стадии нанесения конверсионного покрытия в один процесс. В другом варианте осуществления композиция, содержащая поверхностно-активное вещество, смесь поверхностно-активных веществ или детергентный водный раствор, может, кроме того, содержать
25 окислитель, как описано в настоящем тексте выше.

Композиция может также содержать другие компоненты и добавки, такие как, но не ограничиваясь только этим, карбонаты, поверхностно-активные вещества, хелаторы, загустители, аллантаин, поливинилпирролидон, галогениды и/или усилители адгезии. Например, в некоторых вариантах осуществления композиция может дополнительно
30 содержать аллантаин, поливинилпирролидон, поверхностно-активные вещества и/или другие добавки и/или ко-ингибиторы.

В некоторых вариантах осуществления композиция может также содержать индикаторное соединение, называемое так благодаря своей способности показывать, например, присутствие химических веществ, таких как ион металла, pH композиции и
35 т.п. "Индикатор", "индикаторное соединение" и аналогичные термины в настоящем изобретении означают соединение, которое меняет цвет в ответ на внешний стимул, параметр или условие, такие как присутствие иона металла, или в ответ на определенное значение pH или диапазон значений pH.

Индикаторное соединение, используемое в частных вариантах осуществления
40 настоящего изобретения, может представлять собой известный в данной области индикатор, показывающий присутствие химического вещества, определенное значение pH и т.п. Например, подходящим индикатором может быть такой, который изменяет цвет после формирования металл-ионного комплекса с ионом определенного металла. Металл-ионный индикатор обычно представляет собой высокосопряженное
45 органическое соединение. Термин "сопряженное соединение" в настоящем изобретении, как будет понятно квалифицированным специалистам в данной области, означает соединение, содержащее две двойные связи, разделенные одинарной связью, например две двойные связи углерод-углерод, с одинарной связью углерод-углерод между ними.

Любое сопряженное соединение может применяться согласно настоящему изобретению.

Аналогичным образом, индикаторное соединение может представлять собой такое соединение, которое изменяет цвет при изменении pH; например соединение может иметь один цвет при кислом или нейтральном уровне pH и изменять цвет при щелочном уровне pH, или наоборот. Такие индикаторы хорошо известны и широко доступны на рынке. Индикатор, который "меняет цвет при щелочном уровне pH", таким образом, имеет первый цвет (или является бесцветным) при кислом или нейтральном уровне pH, и меняет его на второй цвет (или становится из бесцветного окрашенным) при щелочном уровне pH. Аналогичным образом, индикатор, который "меняет цвет при кислом уровне pH", изменяет цвет с первого или бесцветного на второй цвет/становится окрашенным при изменении pH с щелочного/нейтрального на кислый.

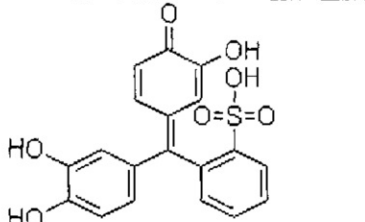
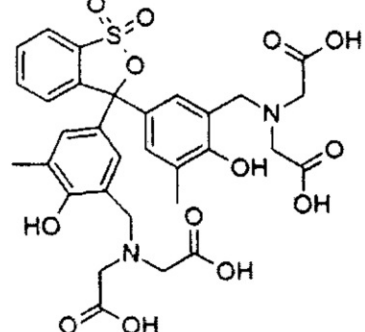
Неограничивающие примеры таких индикаторных соединений включают метилоранж, ксиленовый оранжевый, катехол фиолетовый, брофеноловый синий, зеленый и пурпурный, эриохром черный Т, целестиновый синий, гематоксилин, калмагит, галлоцианин и их комбинации. В некоторых вариантах осуществления индикаторное соединение представляет собой органическое индикаторное соединение, являющееся индикатором ионов металлов. Неограничивающие примеры индикаторных соединений включают приведенные в таблице 1. Флуоресцентные индикаторы, которые испускают свет в определенных условиях, также могут применяться по настоящему изобретению, хотя в некоторых вариантах осуществления применение флуоресцентного индикатора специально исключается. То есть, в некоторых вариантах осуществления, сопряженные соединения, обладающие флуоресценцией, специально исключаются. В настоящем изобретении "флуоресцентный индикатор" и аналогичные термины означают соединения, молекулы, пигменты и/или красители, которые флуоресцируют или иным образом излучают цвет при воздействии ультрафиолетового или видимого света. Термин "флуоресцируют" следует понимать как испускание света после поглощения света или другого электромагнитного излучения. Примеры таких индикаторов, часто называемых "метками", включают акридин, антрахинон, кумарин, дифенилметан, дефилнафтилметан, хинолин, стильбен, трифенилметан, антрацин и/или молекулы, содержащие любые из перечисленных фрагментов и/или производные перечисленных молекул, такие как родамины, фенантридины, оксазины, флуороны, цианины и/или акридины.

35

40

45

Таблица 1

Соединение	Структура	CAS номер
<p>Катехол фиолетовый <u>Синонимы:</u> Катехинсульфонафталин; Пирокатехинсульфонафталин; Пирокатехин фиолетовый</p>		115-41-3
<p>Ксиленовый оранжевый <u>Синоним:</u> 3,3'-Бис[<i>N,N</i>- бис(карбоксиметил)аминометил]- <i>o</i>-крезолсульфонафталина тетранатриевая соль</p>		3618-43-7

В одном варианте осуществления сопряженное соединение представляет собой катехол фиолетовый, представленный в таблице 1. Катехол фиолетовый (КФ) представляет собой сульфон нафталиновый краситель, полученный конденсацией двух молей пирокатехина с одним молекул ангидрида *o*-сульфобензойной кислоты. Было обнаружено, что КФ имеет индикаторные свойства, и при включении в коррозионно-стойкие композиции, содержащие ионы металлов, он формирует комплексы, что делает его пригодным для использования в качестве хелометрического реагента. При хелатировании композиции, содержащей КФ, с ионами металлов, обычно наблюдается цвет от синего до сине-фиолетового.

В другом варианте осуществления изображенный в таблице 1 ксиленовый оранжевый применяют в композициях в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения. Было обнаружено, что ксиленовый оранжевый имеет индикаторные свойства в отношении ионов металлов, и при включении в коррозионно-стойкие композиции, содержащие ионы металлов, он формирует комплексы, что делает его пригодным для использования в качестве хелометрического реагента. При хелатировании композиции, содержащей ксиленовый оранжевый, с ионами металлов, раствор ксиленового оранжевого меняет цвет с красного обычно на синий.

Индикаторное соединение может присутствовать в композиции в количестве от 0,01 г/1000 г раствора до 3 г/1000 г раствора, например от 0,05 г/1000 г раствора до 0,3 г/1000 г раствора.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения сопряженное соединение, если оно меняет цвет в ответ на определенный внешний стимул, обеспечивает преимущество при использовании в описанных композициях, заключающееся в том, что оно может служить визуальным индикатором того, что субстрат был обработан данной композицией. Например, композиция, содержащая индикатор, который меняет цвет при взаимодействии с ионом металла, присутствующем в субстрате, изменит цвет при комплексообразовании с ионами металлов в данном субстрате; это позволяет пользователю видеть, что данный субстрат контактировал с указанной композицией. Похожие преимущества можно получить при нанесении щелочного или кислотного

слоя на субстрат и контакте субстрата с композицией по настоящему изобретению, которая меняет цвет под действием щелочного или кислого уровня рН.

Кроме того, применение определенных сопряженных соединений по настоящему изобретению может обеспечить получение субстрата с улучшенной адгезией к наносимым далее слоям покрытия. Это особенно справедливо в случае, когда сопряженное соединение содержит гидроксильную функциональную группу. Соответственно, некоторые варианты разработанных композиций позволяют наносить последующие слои на субстрат, обработанный согласно настоящему изобретению, без необходимости применения слоя грунтовки. Такие слои покрытия могут включать уретановые покрытия и эпоксидные покрытия.

В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов, соль редкоземельного металла и воду. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,005 грамм на 1000 грамм композиции до 3 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,01 грамм на 1000 грамм композиции до 0,3 грамм на 1000 грамм композиции. Соль редкоземельного металла может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,05 грамм на 1000 грамм композиции до 25 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,1 грамм на 1000 грамм композиции до 10 грамм на 1000 грамм композиции. Вода может составлять остальное количество до 1000 г раствора (т.е., вода содержится в количестве, достаточном для достижения описанных в настоящем тексте концентраций комплексообразователя для металлов и соли редкоземельного металла).

В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов, соль иттрия и воду. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,005 грамм на 1000 грамм композиции до 3 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,01 грамм на 1000 грамм композиции до 0,3 грамм на литр композиции. Соль иттрия может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,05 грамм на 1000 грамм композиции до 25 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,1 грамм на 1000 грамм композиции до 10 грамм на 1000 грамм композиции. Вода может составлять остальное количество до 1000 г раствора (т.е. вода содержится в количестве, достаточном для достижения описанных в настоящем тексте концентраций комплексообразователя для металлов и соли иттрия).

В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов, соль переходного металла (например, соль Zr, такую как цирконатная соль) и воду. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,005 грамм на 1000 грамм композиции до 3 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,01 грамм на 1000 грамм композиции до 0,3 грамм на 1000 грамм композиции. Соль переходного металла (например, соль Zr, такая как цирконатная соль) может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,05 грамм на 1000 грамм композиции до 25 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,1 грамм на 1000 грамм композиции до 10 грамм на 1000 грамм композиции. Вода может составлять остальное количество до 1000 г раствора (т.е. вода содержится в количестве, достаточном для достижения описанных в настоящем тексте концентраций комплексообразователя для металлов и соли переходного металла).

В других вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов, соль переходного металла (например, соль Zn) и воду. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в данной

композиции в количестве от 0,005 грамм на 1000 грамм композиции до 3 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,01 грамм на 1000 грамм композиции до 0,3 грамм на 1000 грамм композиции. Соль переходного металла (например, соль Zn) может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,04 грамм на 1000 грамм композиции до 10 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,8 грамм на 1000 грамм композиции до 1 грамм на 1000 грамм композиции. Вода может составлять остальное количество до 1000 г раствора (т.е. вода содержится в количестве, достаточном для достижения описанных в настоящем тексте концентраций комплексообразователя для металлов и соли переходного металла).

В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов, соль лития и воду. Комплексообразователь для металлов может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,005 грамм на 1000 грамм композиции до 3 грамм на 1000 грамм композиции, или от 0,01 грамм на 1000 грамм композиции до 0,3 грамм на 1000 грамм композиции. Соль лития может присутствовать в данной композиции в количестве от 0,05 грамм на 1000 грамм композиции до 16 грамм на 1000 грамм композиции, или от 1 грамм на 1000 грамм композиции до 5 грамм на 1000 грамм композиции. Вода может составлять остальное количество до 1000 г композиции (т.е. вода содержится в количестве, достаточном для достижения описанных в настоящем тексте концентраций комплексообразователя для металлов и соли редкоземельного металла).

В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать комплексообразователь для металлов и ион редкоземельного элемента. Например, композиция может содержать водный носитель, комплексообразователь для металлов и ион редкоземельного элемента (присутствующий, например, в виде соли редкоземельного элемента, которая диссоциирует в водном носителе на катион редкоземельного элемента и анион). В некоторых вариантах осуществления, например, соль редкоземельного элемента содержит первую и вторую соли редкоземельных элементов, каждая соль содержит анион и катион, где анионы первой и второй солей различаются, и катионы первой и второй солей одинаковые или разные, где каждый катион индивидуально представляет собой редкоземельный элемент. Было обнаружено, что соли редкоземельных элементов (такие как соли празеодима, церия, неодима, самария и тербия), которые включают смесь нескольких анионов (таких как галогенид и нитрат, например), при включении в композицию могут влиять на параметры нанесения результирующих композиций редкоземельного элемента, включая, например, итоговую морфологию и эксплуатационные характеристики. В некоторых вариантах осуществления, например, композиция может содержать комплексообразователь для металлов, катион редкоземельного элемента (такого как церий или церий вместе с иттрием), комбинацию нитратных и галогенидных анионов, и, необязательно, окислитель (такой как, например, H_2O_2). В некоторых вариантах осуществления композиция имеет нейтральный pH. В некоторых вариантах осуществления, например, композиция может содержать нитрат иттрия (YNO_3), нитрат церия ($CeNO_3$), хлорид церия ($CeCl_3$), пероксид водорода (H_2O_2), комплексообразователь для металлов и водный носитель (такой как вода). Нитрат иттрия может содержаться в количестве от 0,06 г/л до 0,3 г/л (например, от 0,062 г/л до 0,297 г/л), нитрат церия может содержаться в количестве от 0,06 г/л до 0,3 г/л (например, от 0,056 г/л до 0,267 г/л), хлорид церия может содержаться в количестве от 0,006 г/л до 0,03 г/л, можно применять одну каплю пероксида водорода (т.е. 0,0478 г 30%-ного раствора пероксида водорода), комплексообразователь для металлов может

содержаться в количестве от 0,005 г/л до 3 г/л, и водный носитель (например, воду) можно добавлять в количестве, достаточном для получения одного раствора и/или достижения описанных в настоящем тексте концентраций нитрата иттрия, нитрата церия, хлорида церия и комплексообразователя для металлов. Композиция, включающая нитрат иттрия, нитрат церия, хлорид церия и комплексообразователь для металлов в указанных выше диапазонах концентраций может иметь нейтральное значение pH.

Например, в некоторых вариантах осуществления композиция может содержать 0,062 г/л нитрата иттрия, 0,056 г/л нитрата церия, 0,006 г/л хлорида церия, от 0,005 г/л до 3 г/л комплексообразователя для металлов, 1 каплю пероксида водорода (т.е. 0,0478 г 30%-ного раствора пероксида водорода), и достаточное количество воды для доведения общего веса композиции до 800 г, или, в некоторых вариантах осуществления, до 3800 г. Эти иллюстративные композиции могут иметь значение pH от нейтрального до кислого.

В другом иллюстративном варианте осуществления композиция может содержать 0,297 г/л нитрата иттрия, 0,267 г/л нитрата церия, 0,03 г/л хлорида церия, от 0,005 г/л до 3 г/л комплексообразователя для металлов, 1 каплю пероксида водорода (т.е. 0,0478 г 30%-ного раствора пероксида водорода), и достаточное количество воды для доведения общего веса композиции до 800 г, или, в некоторых вариантах осуществления, до 3800 г. Эти иллюстративные композиции могут иметь значение pH от нейтрального до кислого.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения композиция может содержать водный носитель, комплексообразователь для металлов, и ион переходного металла (присутствующий, например, в виде соли переходного металла, которая диссоциирует в водном носителе на катион переходного металла и анион), такой как, например, цирконий (присутствующий, например, в виде цирконил нитрата и/или гексафторцирконатной соли). В композицию могут включаться также другие соли, например нитраты металлов, такие как, например, нитрат иттрия. Примеры добавок, которые могут содержаться в данной композиции, включают источники галогенида, поверхностно-активные вещества и поливинилпирролидон.

Например, в некоторых вариантах осуществления композиция может содержать гексафторцирконат, комплексообразователь для металлов и водный носитель (например, воду). В некоторых вариантах осуществления композиция может содержать 0,48 г/л гексафторцирконата, от 0,005 г/л до 3 г/л комплексообразователя для металлов, и достаточное количество воды для доведения общего веса композиции до 800 г. Данная композиция может иметь нейтральный pH.

В другом варианте осуществления способ нанесения покрытия на металлический субстрат включает необязательное обезжиривание металлического субстрата. Металлический субстрат можно затем погружать в щелочной восстановитель или распылять на него щелочной восстановитель, например литийсодержащий щелочной восстановитель, на 1-10 минут, например на 3 минуты. Металлические субстраты затем можно сушить при комнатной температуре. Металлический субстрат можно затем вводить в контакт с композицией по варианту осуществления настоящего изобретения, содержащей комплексообразователь для металлов и ингибитор коррозии, содержащий катион металла, такой как ион редкоземельного металла, ион переходного металла (например, Zr и/или Zn), ион щелочного металла (например, ион лития) и/или ион щелочноземельного металла. Композицию можно наносить без промывки субстрата до или после нанесения покрытия, хотя при желании такую промывку можно провести.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения изделие или субстрат

включает субстрат, композицию согласно варианту осуществления настоящего изобретения на поверхности субстрата, и грунтовку на указанной композиции. Например, в некоторых вариантах осуществления субстрат представляет собой поверхность металла, имеющую любую из описанных выше композиций на по меньшей мере части поверхности металла. Например, в некоторых вариантах осуществления субстрат представляет собой поверхность алюминия или алюминиевого сплава, имеющую описанную композицию на по меньшей мере части поверхности. На субстрат можно далее наносить грунтовку и/или внешний слой покрытия, т.е. композицию в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения можно наносить на металлический субстрат, после чего необязательно наносят слой грунтовки и/или внешний слой покрытия.

Композиции согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, содержащие комплексообразователь для металлов и ингибитор коррозии, содержащий ион металла, совместимы с обычными слоями грунтовки на основе хроматов, такими как грунтовочное покрытие, продающееся под кодом продукта Deft 44GN072, доступное от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA. В альтернативном варианте грунтовочное покрытие может представлять собой не содержащее хроматов грунтовочное покрытие, и такие не содержащие хроматов грунтовочные покрытия известны в данной области техники. Другие подходящие не содержащие хроматов грунтовки включают грунтовки, соответствующие требованиям военного ведомства MIL-PRF-85582 Class N или MIL-PRF-23377 Class N. Другие неограничивающие примеры подходящих грунтовочных покрытий включают грунтовки, доступные от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA, номер кода продукта Deft 02GN083 и Deft 02GN084.

Изделие или субстрат может дополнительно иметь внешний слой покрытия. Термин "внешний слой покрытия" при использовании в настоящем тексте означает смесь связующих агентов, которая может включать органический или неорганический полимер, или смесь полимеров, необязательно пигмент, необязательно растворитель или смесь растворителей, и необязательно отвердитель. Внешний слой покрытия обычно представляет собой слой покрытия в однослойной или многослойной системе покрытия, внешняя поверхность которого контактирует с атмосферой или окружающей средой, а его внутренняя поверхность находится в контакте с другим слоем покрытия или полимерным субстратом. Внешние слои покрытия, которые могут применяться в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, включают полиуретановые внешние слои покрытия. Однако, другие внешние слои покрытия с улучшенными характеристиками могут применяться в системе покрытия по некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения, как будет понятно квалифицированным специалистам в данной области из настоящего описания. Некоторые неограничивающие примеры подходящих внешних слоев покрытия включают таковые, соответствующие требованиям MIL-PRF-85285D, такие как продукты под кодом Deft 03W127A и Deft 03GY292, доступные от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA. Некоторые неограничивающие примеры подходящих внешних слоев покрытия с улучшенными характеристиками включают продукты под кодом Defthane® ELT™ 99GY001 и 99W009, доступные от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения субстрат содержит нанесенную на субстрат композицию согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения, и самогрунтующий внешний слой покрытия, или усиленный самогрунтующий внешний слой покрытия, нанесенный поверх этой композиции. "Самогрунтующий внешний слой покрытия" называемый также покрытием,

"наносимым прямо на субстрат" или "наносимым прямо на металл", означает смесь, содержащую связующее вещество(-ва), которое может представлять собой органический или неорганический полимер, или смесь полимеров, необязательно пигмент, необязательно растворитель или смесь растворителей, и необязательно отвердитель.

5 Термин "усиленный самогрунтующий внешний слой покрытия", называемый также усиленным покрытием, "наносимым прямо на субстрат", означает смесь, содержащую функционализированные фторированные связующие вещества, такие как фторэтилен-алкил-виниловый эфир, в полном объеме или как часть смеси с другим связующим
10 веществом(-ами), который может включать органический или неорганический полимер или смесь полимеров, необязательно пигмент, необязательно растворитель или смесь растворителей, и необязательно отвердитель. Самогрунтующие внешние слои покрытия и усиленные самогрунтующие внешние слои покрытия, которые могут применяться в системе покрытия согласно некоторым вариантам осуществления настоящего
15 изобретения, известны квалифицированным специалистам в данной области в контексте настоящего изобретения. Неограничивающие примеры самогрунтующих внешних слоев покрытия включают соответствующие требованиям ТТ-P-2756А продукты с кодовыми номерами Deft 03W169 и 03GY369, доступные от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA. Неограничивающие примеры усиленных самогрунтующих внешних
20 слоев покрытия включают Defthane® ELT™ /ESPT, доступный от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA. Другой неограничивающий пример самогрунтующих внешних слоев покрытия представляет собой продукт с кодовым номером Deft 97GY121, доступный от PRC-DeSoto International. Самогрунтующий внешний слой покрытия и усиленный самогрунтующий внешний слой
25 покрытия необязательно можно наносить на органическое или неорганическое полимерное покрытие, такое как грунтовка и/или внешний слой покрытия. Самогрунтующий внешний слой покрытия и усиленный самогрунтующий внешний слой покрытия может представлять собой слой покрытия в однослойной или многослойной системе покрытия, где внешняя поверхность покрытия контактирует с
30 атмосферой или окружающей средой, а внутренняя поверхность покрытия может находиться в контакте с субстратом, на который нанесено конверсионное покрытие или необязательное полимерное покрытие или грунтовка.

Грунтовки, внешние слои покрытия, самогрунтующие внешние слои покрытия, и усиленные самогрунтующие внешние слои покрытия можно наносить на субстрат во
35 влажном или «не полностью затвердевшем» состоянии, которое сохнет или затвердевает с течением времени, то есть испаряется растворитель и/или протекает химическая реакция. Покрытия могут сохнуть или затвердевать либо естественным образом, либо в ускоренном порядке, например с помощью ультрафиолетовой системы отверждения, с формированием пленки или «затвердевшего» покрытия. Покрытия можно также
40 наносить в полужатвердевшем или полностью затвердевшем состоянии, например как в случае адгезива.

В других вариантах осуществления металлический субстрат может быть заранее обработан до контакта металлического субстрата с описанными выше композициями. В настоящем изобретении термин "предварительная обработка" означает модификацию
45 поверхности субстрата перед дальнейшей обработкой. Такая модификация поверхности может включать различные операции, включая (но не ограничиваясь только этим) очистку (для удаления примесей и/или грязи с поверхности), удаление оксидных пленок и/или нанесение раствора или покрытия, как известно в данной области техники.

Предварительная обработка может давать одно или больше преимуществ, таких как получение более однородной исходной металлической поверхности, улучшение адгезии предварительно обработанного субстрата к последующим слоям покрытия и/или модификация исходной поверхности таким образом, чтобы улучшить нанесение последующего конверсионного покрытия.

В некоторых вариантах осуществления металлический субстрат можно подготавливать, сначала обрабатывая металлический субстрат растворителем перед контактом металлического субстрата с композицией. В настоящем изобретении термин "обработка раствором" означает промывку, смачивание, обрызгивание или погружение субстрата в растворитель, который помогает удалить чернила, масла и т.д., которые могут находиться на поверхности металла. В альтернативном варианте металлический субстрат можно подготавливать путем обезжиривания металлического субстрата с использованием общеизвестных методов обезжиривания, перед контактом металлического субстрата с композицией.

Металлический субстрат может представлять собой заранее обработанный растворителем металлический субстрат. Так, металлический субстрат может быть заранее обработан путем очистки металлического субстрата щелочным очистителем перед нанесением композиции конверсионного покрытия. Одним примером подходящего предварительного очистителя является основной (щелочной) предварительный очиститель. Предварительный очиститель может также содержать ингибитор коррозии, некоторые из которых могут "засеивать" поверхность металлического субстрата ингибитором коррозии во время процесса очистки, минимизируя атаки на металлическую поверхность и/или облегчая нанесение последующего конверсионного покрытия. Другие подходящие, но не ограничивающие, предварительные очистители включают обезжиривающие составы и удалители оксидных пленок, такие как Turco 4215-NCLT, доступный от Telford Industries, Kewdale, Western Australia, удалители оксидных пленок Arnchern 7/17, доступные от Henkel Technologies, Madison Heights, MI, и удалители оксидных пленок на основе фосфорной кислоты, доступные от PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA.

В некоторых вариантах осуществления металлический субстрат может быть заранее обработан путем механического удаления оксидных пленок перед нанесением композиции на металлический субстрат. Неограничивающим примером типичного механического удаления оксидных пленок является придание поверхности равномерной шероховатости с использованием шкурки Scotch-Brite или похожего приспособления.

В некоторых вариантах осуществления металлический субстрат может быть заранее обработан путем смачивания металла растворителем перед нанесением композиции на металлический субстрат. Неограничивающие примеры подходящих растворителей включают метилэтилкетон (МЭК), метилпропилкетон (МПК), ацетон и т.п.

Дополнительные необязательные процедуры подготовки металлического субстрата включают использование блескообразователя для поверхности, такого как травильный раствор или слабокислотный протравитель, удалителя ржавчины, а также погружение в щелочной раствор.

Металлический субстрат можно промывать водопроводной водой или дистиллированной/деионизованной водой между всеми стадиями предварительной обработки, и можно хорошо промывать дистиллированной/деионизованной водой и/или спиртом после контакта с композицией конверсионного покрытия. Однако, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения некоторые из описанных выше процедур предварительной обработки и промывок могут не требоваться перед

нанесением композиции.

После надлежащей предварительной обработки (при необходимости) металлического субстрата, можно затем вводить композицию в контакт с по меньшей мере частью поверхности металлического субстрата. Металлический субстрат можно вводить в контакт с композицией с помощью любой известной методики, такой как погружение, распыление или нанесение кистью, роликом и т.п. В случае нанесения распылением можно использовать общеизвестные методики распыления (автоматические или ручные) и оборудование, применяемое для распыления. В других вариантах осуществления композицию можно наносить с использованием системы электроосаждаемого покрытия.

После контакта металлического субстрата с композицией можно необязательно сушить металлический субстрат на воздухе. Однако, субстрат не требует обязательной сушки, и в некоторых вариантах осуществления сушку не проводят. Промывка не требуется, но при желании может осуществляться.

В некоторых вариантах осуществления металлический субстрат можно сначала подготавливать путем механической абразивной обработки, после чего проводят влажную протирку для удаления пыли. Затем субстрат можно сушить на воздухе перед дальнейшим нанесением покрытия. Однако субстрат не требует обязательной сушки, и в некоторых вариантах сушку не проводят. Затем можно наносить композицию на металлический субстрат и сушить, например в отсутствие источников температуры выше комнатной. Однако субстрат не требует обязательной сушки, и в некоторых вариантах сушку не проводят. Кроме того, субстрат не нуждается в промывке, и на металлический субстрат можно далее наносить грунтовку и/или внешние слои покрытия, получая субстрат с финишным покрытием.

Несмотря на то, что выше в иллюстративных целях были описаны частные варианты осуществления настоящего изобретения, квалифицированным специалистам в данной области будет понятно, что могут быть сделаны многочисленные вариации деталей настоящего описания, не выходящие за рамки объема настоящего изобретения, определенного в формуле изобретения, и ее эквивалентах. Например, хотя в настоящем тексте варианты осуществления были описаны для одного комплексообразователя для металлов и т.п., в соответствии с настоящим описанием можно также использовать один или больше таких компонентов, или любых из упомянутых других компонентов.

Хотя различные варианты осуществления настоящего изобретения были описаны в терминах «содержащий» или «включающий», варианты осуществления, «состоящие главным образом из» или «состоящие из», также находятся в рамках объема настоящего изобретения. Например, хотя настоящее изобретение описывает композицию, включающую ион металла и комплексообразователя для металлов, композиция и/или раствор, состоящие главным образом из этого иона металла и комплексообразователя для металлов, или состоящие из этого иона металла и комплексообразователя для металлов, также находятся в рамках объема настоящего изобретения. Аналогичным образом, хотя здесь описан ингибитор коррозии, содержащий или включающий ион металла, ингибиторы коррозии, состоящие главным образом из иона металла, или состоящие из иона металла, также находятся в рамках объема настоящего изобретения. Таким образом, как описано выше, композиция может состоять главным образом из иона металла и комплексообразователя для металлов. В этом контексте «состоящая главным образом из» означает, что любые дополнительные компоненты в композиции не оказывают значимого влияния на коррозионную стойкость металлического субстрата, на который нанесена описанная композиция. Например, композиция, состоящая главным образом из иона редкоземельного металла и комплексообразователя для металлов, не

содержит ионов металлов из Группы IA (или Группы 1, т.е. щелочные металлы) и Группы IIA (или Группы 2, т.е. щелочноземельные металлы) и ионов переходных металлов. Кроме того, композиция, состоящая главным образом из иона щелочного или щелочноземельного металла и/или иона переходного металла и

5 комплексообразователя для металлов, не содержит ионов редкоземельного элемента.

В настоящем изобретении, если прямо не указано иное, все численные значения, такие как выражающие значения, диапазоны, количества или проценты, могут читаться, как предваряемые словом «примерно», даже если данный термин не приведен в явном виде. Кроме того, применение слова «примерно» отражает неопределенность, связанную с измерениями, значимыми цифрами и взаимозаменяемостью, как будет понятно 10 квалифицированному специалисту в данной области, для которого предназначено настоящее описание. Все приведенные в настоящем тексте числовые диапазоны включают все входящие в них поддиапазоны. Множественное число включает единственное, и наоборот. Например, там, где в настоящем изобретении описан 15 комплексообразователь для металлов, может применяться смесь таких комплексообразователей для металлов. Где приведены диапазоны, любые крайние точки приведенных диапазонов и/или числа из приведенных диапазонов можно комбинировать в объеме настоящего изобретения. Термины «включая» и т.п. означают «включая, но не ограничиваясь только этим». Аналогичным образом, в настоящем 20 изобретении термины "на", "нанесенный на" и "сформированный на" означают на поверхности, нанесенный на поверхность или сформированный на поверхности, но необязательно в контакте с поверхностью. Например, слой покрытия, «сформированный на» субстрате, не исключает наличия одного или нескольких других слоев покрытия того же или много состава, расположенных между сформированным слоем покрытия 25 и субстратом.

Хотя числовые диапазоны и параметры, приведенные в настоящем тексте, могут быть приблизительными, числовые значения, указанные в частных примерах, приведены 30 насколько это возможно точно. Однако, любое числовое значение неизбежно содержит определенные погрешности, являющиеся результатом стандартного отклонения, присущего соответствующим измерительным приборам. Слово «содержащий» и его вариации при использовании в настоящем описании и формуле изобретения не ограничивают и не исключают возможности каких-либо вариаций и дополнений.

(57) Формула изобретения

- 35 1. Конверсионная композиция, предназначенная для нанесения на металлический субстрат, содержащая комплексообразователь для металлов в количестве от 0,005 г/1000 г композиции до 3 г/1000 г композиции, способный связывать и/или удалять медь и/или железо с 40 поверхности металла, катион металла и водный носитель, причем конверсионная композиция при нанесении на металлический субстрат обеспечивает изменение химического состава поверхности металлического субстрата.
2. Композиция по п. 1, в которой катион металла включает катион редкоземельного 45 элемента, катион щелочного металла, катион щелочноземельного металла и/или катион переходного металла.
3. Композиция по п. 1, дополнительно содержащая анион, способный формировать соль с катионом металла.

4. Композиция по п. 3, в которой указанный анион включает карбонатный ион, силикатный ион, нитратный ион, галогенидный ион, фосфатный ион, сульфатный ион и/или гидроксидный ион.

5 5. Композиция по п. 1, в которой катион металла представляет собой Ce, Y, Pr, Nd, Li, Na, K, Cr, Mg, Zr и/или Zn.

6. Композиция по п. 1, в которой комплексообразователь для металлов включает азол, амин, сераорганическое соединение, белок, полисахарид, полинуклеиновую кислоту, аминокислоту, органическую поликислоту, органическую кислоту и/или полипептид.

10 7. Композиция по п. 1, в которой комплексообразователь для металлов включает этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), метиламин, мочевины, тиомочевину, сераорганическое соединение, представленное формулой $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=S$, где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 каждый независимо представляет собой углеводородный заместитель, тиаамид, имеющий формулу $RC(S)NR_2$, где R представляет собой углеводородный
15 заместитель, глутаминовую кислоту, гистидин, малат, глицинат, цитрат, аскорбиновую кислоту и/или фитохелатин.

8. Изделие с нанесенным покрытием, содержащее металлический субстрат и

20 конверсионную композицию по п. 1 на по меньшей мере части поверхности субстрата.

9. Изделие по п. 8, в котором субстрат содержит алюминий.

10. Изделие по п. 8, дополнительно содержащее покрытие на по меньшей мере части упомянутой композиции.

25 11. Изделие по п. 10, в котором покрытие имеет слой грунтовки и/или внешний слой покрытия.

12. Способ производства изделия с нанесенным покрытием, включающий стадии, на которых композицию по п. 1 наносят на по меньшей мере часть поверхности металлического субстрата и указанную композицию сушат с формированием конверсионного покрытия.

30 13. Способ по п. 12, дополнительно включающий предварительную обработку субстрата перед нанесением композиции.

14. Способ по п. 12, дополнительно включающий нанесение покрытия на по меньшей мере часть конверсионного покрытия.

35 15. Способ по п. 14, в котором покрытие включает грунтовочное покрытие и/или внешний слой покрытия.

16. Способ по п. 12, дополнительно включающий сушку композиции.

40

45