



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 22/34 (2020.08); C23C 22/36 (2020.08); C23C 22/73 (2020.08); C23C 22/78 (2020.08); C23C 22/83 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019100885, 21.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.06.2017Дата регистрации:
01.06.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.06.2016 DE 102016211152.3

(43) Дата публикации заявки: 23.07.2020 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 01.06.2021 Бюл. № 16

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.01.2019(86) Заявка РСТ:
EP 2017/065186 (21.06.2017)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/220632 (28.12.2017)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

БИРКЕНХОЙЕР Штефан (DE),
ХЕККЕР Карина (DE),
ЗАУЭР Оливер (DE),
ШАТЦ Даниэль (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕМЕТАЛЛ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: DE 102015225185 A1, 16.06.2016. RU
2014108706 A, 20.09.2015. RU 2454486 C2,
27.06.2012. RU 2392353 C2, 20.06.2010.

(54) УЛУЧШЕННЫЙ СПОСОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СТАЛЬ, ОЦИНКОВАННУЮ СТАЛЬ,
АЛЮМИНИЙ, МАГНИЙ И/ИЛИ СПЛАВ ЦИНК-МАГНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к антикоррозионной предварительной обработки металлической поверхности, включающей сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний. В способе металлическую поверхность приводят в контакт с водной композицией А, включающей а) от 0,01 до 0,5 г/л в пересчете на твердое вещество, по меньшей мере, одного сополимера, включающего, в чередующемся расположении, i) мономерные звенья, которые

включают, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты, группу фосфоновой кислоты и/или группу сульфоновой кислоты и ii) мономерные звенья, которые не включают каких-либо кислотных групп, и металлическую поверхность приводят в контакт с кислотной водной композицией В, включающей b1) по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения титана, циркония и гафния. Причем металлическую

поверхность приводят в контакт i) сначала с композицией А, а затем с композицией В, или ii) сначала с композицией В, а затем с композицией А. Техническим результатом является улучшение

защиты от коррозии с одновременным обеспечением хорошей адгезии. 12 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 7 4 8 8 7 C 2

RU 2 7 4 8 8 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C23C 22/34 (2006.01)*C23C 22/36* (2006.01)*C23C 22/73* (2006.01)*C23C 22/78* (2006.01)*C23C 22/83* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 22/34 (2020.08); *C23C 22/36* (2020.08); *C23C 22/73* (2020.08); *C23C 22/78* (2020.08); *C23C 22/83* (2020.08)

(21)(22) Application: **2019100885, 21.06.2017**

(24) Effective date for property rights:
21.06.2017

Registration date:
01.06.2021

Priority:

(30) Convention priority:
22.06.2016 DE 102016211152.3

(43) Application published: **23.07.2020 Bull. № 21**(45) Date of publication: **01.06.2021 Bull. № 16**(85) Commencement of national phase: **22.01.2019**

(86) PCT application:
EP 2017/065186 (21.06.2017)

(87) PCT publication:
WO 2017/220632 (28.12.2017)

Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**BIRKENHOJER Shtefan (DE),
KHEKKER Karina (DE),
ZAUER Oliver (DE),
SHATTS Daniel (DE)**

(73) Proprietor(s):

Chemetall GmbH (DE)

(54) **IMPROVED METHOD FOR ANTICORROSIVE PRETREATMENT OF METAL SURFACES INCLUDING STEEL, GALVANIZED STEEL, ALUMINUM, MAGNESIUM, AND / OR ZINC-MAGNESIUM ALLOY**

(57) Abstract:

FIELD: anticorrosive metal surface pretreatment.

SUBSTANCE: invention relates to the anticorrosive pretreatment of metal surface including steel, galvanized steel, aluminum, magnesium and/or a zinc-magnesium alloy. In the method, the metal surface is brought into contact with aqueous composition A, including a) from 0.01 to 0.5 g/l expressed in terms of solids, at least one copolymer, including one in an alternating arrangement, i) monomer units that include at least one carboxylic acid group, a phosphonic acid group and/or a sulfonic acid group, and ii) monomer units that do not include

any acidic groups and the metal surface is contacted with acidic aqueous composition B comprising b1) at least one compound selected from the group consisting of titanium, zirconium and hafnium compounds. And the metal surface is brought into contact i) first with composition A, and then with composition B, or ii) first with composition B, and then with composition A.

EFFECT: improved corrosion protection while ensuring good adhesion.

13 cl, 2 tbl

Данное изобретение относится к улучшенному способу антикоррозионной предварительной обработки металлической поверхности, включающей сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний. Оно дополнительно относится к композиции для улучшения антикоррозионной предварительной обработки такой металлической поверхности, концентрату для получения этой композиции, соответственно к покрытой металлической поверхности, а также к применению соответствующе покрытой металлической подложки.

Покрытие металлических поверхностей водной композицией, содержащей органоалкоксисиланы, продукты их гидролиза и/или конденсации, а также дополнительные компоненты, известны.

Защита от коррозии для обработанных металлических подложек может быть достигнута с помощью сформированных покрытий, если можно с определенным улучшением в адгезии дополнительных слоев, таких как поверхностные покрытия.

Добавление конкретных кислотоустойчивых полимеров к вышеупомянутым композициям также раскрывалось в предшествующем уровне техники. Таким образом, могут быть улучшены свойства сформированных слоев.

Тем не менее, проблема относительно коррозионного отслоения, которая также до настоящего времени не могла быть решенной удовлетворительно путем применения упомянутых полимеров, все еще остается, особенно в случае поверхностей, включающих сталь или оцинкованную сталь.

Задача данного изобретения преодолеть недостатки предшествующего уровня техники и предоставить улучшенный способ антикоррозионной предварительной обработки металлических поверхностей, включающих сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний, с помощью которого, в особенности, может быть улучшен способ защиты от коррозии стальных подложек одновременно с хорошей адгезией.

Задача достигается при помощи способа по п. 1, водной композиции по п. 18, концентрата по п. 19, металлической поверхности по п. 20, а также применению металлической подложки по п. 21 формулы изобретения.

В способе изобретения для антикоррозионной предварительной обработки металлической поверхности, включающих сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний, металлическую поверхность приводят в контакт с водной композицией А, которая включает

а) от 0.01 до 0.5 г/л (в пересчете на твердую добавку), по меньшей мере, одного сополимера, включающего, в чередующемся расположении, i) мономерные звенья, которые включают, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты, группу фосфоновой кислоты и/или группу сульфоновой кислоты и ii) мономерные звенья, которые не включают каких-либо кислотных групп, и приводят в контакт с кислотной водной композицией В, которая включает

b1) по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения титана, циркония и гафния, где металлическую поверхность приводят в контакт

I) сперва с композицией А, а затем с композицией В,

II) сперва с композицией В, а затем с композицией А и/или

III) одновременно с композицией А и композицией В.

Определения:

В целях данного изобретения, "водная композиция" включает композицию, которая включает не только воду как растворитель/дисперсная среда, но также меньше, чем 50 мас. %, в пересчете на общее количество растворителя/дисперсной среды, других

органических растворителей/дисперсной среды.

В целях данного изобретения, "на основе гексафторциркониевая кислота" относится к условию, что все молекулы компонента b1) в композиции В представляют собой молекулы гексафторциркониевой кислоты, то есть H_2ZrFe_6 .

"Фторидные комплексы" охватывают не только депротонированные формы, но также соответствующие монопротонированные или многократно протонированные формы.

Выражение "металлическую поверхность приводят в контакт

I) сперва с композицией А, а затем с композицией В,

II) сперва с композицией В, а затем с композицией А и/или

III) одновременно с композицией А и композицией В"

следует интерпретировать как то, которое подразумевает, что также охвачен следующий вариант осуществления:

металлическую поверхность приводят в контакт по очереди с первой композицией А, с композицией В и со второй композицией А, при этом первая и вторая композиции А также могут быть химически одинаковыми.

Выражение "металлическую поверхность приводят в контакт [...] III) одновременно с композицией А и композицией В" следует интерпретировать как то, которое подразумевает, что ее также могут приводить в контакт с одной композицией, которая представляет собой кислотную водную композицию, включающую все компоненты а), b1) и необязательно b2).

Металлическая поверхность предпочтительно включает сталь или оцинкованную сталь, особенно предпочтительно оцинкованную сталь и очень особенно предпочтительно оцинкованную горячим способом сталь. В случае этих материалов, до настоящего времени в особенности появились задачи относительно коррозионного отслоения, но стало возможным удовлетворительно решить их при помощи данного изобретения.

По меньшей мере, один сополимер а) в композиции А предпочтительно является стабильным, по меньшей мере, на отрезке рН ниже 6. Это необходимо, когда металлическая поверхность такая, как описана выше, приводится в контакт с одной композицией, которая представляет собой кислотную водную композицию, включающую все компоненты а), b1) и необязательно b2).

Добавление, согласно изобретения, по меньшей мере, одного сополимера а) позволяет свойствам сформированных покрытий, в особенности, защите от коррозии, быть значительно улучшенными.

Во время обработки металлической поверхности кислотной водной композицией В, погружая поверхность, и вследствие этого происходит образование градиента рН с возрастанием рН в направлении поверхности.

Сополимеры, применяемые согласно изобретения включают кислотные группы, которые, по меньшей мере, частично диссоциируют при повышенном рН на поверхности. Это приводит к негативным зарядам на сополимере, который, в свою очередь, приводит к электростатическому прикреплению сополимера к металлической поверхности и/или к оксидам металлов из компонента b1) и необязательно к компоненту b2) и необязательно к компоненту b3). Прикрепленный сополимер увеличивает защитное действие осажденных слоев против диффузии или миграции солей, вызывающих коррозию, к металлической поверхности. Свойства сформированных слоев, таким образом улучшены.

Мономерные звенья i) по меньшей мере, сополимера а) в композиции А, которые

включают, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты, группу фосфоновой кислоты и/или группу сульфоновой кислоты, представляют собой, например, (мет) акриловую кислоту, винилуксусную кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту, винилфосфоновую кислоту и/или винилсульфоновую кислоту.

5 Эти мономерные звенья предпочтительно каждый имеют, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты. Они более предпочтительно каждый имеют, по меньшей мере, две группы карбоновой кислоты. Они особенно предпочтительно имеют именно две группы карбоновой кислоты. Очень особенное предпочтение здесь отдают малеиновой кислоте.

10 Если, по меньшей мере, один сополимер а) в композиции А включает малеиновую кислоту в качестве мономерного звена, они могут присутствовать частично в форме ангидрида. Это случай, когда сополимер, добавленный к композиции А или к концентрату для получения этой композиции включает малеиновый ангидрид и, пока нет полного гидролиза до малеиновой кислоты, который происходит в композиции А
15 или в концентрате.

Мономерные звенья ii), по меньшей мере, одного сополимера а) в композиции А, которые не включают каких-либо кислотных групп, могут быть неполярными или полярными. По меньшей мере, один сополимер а), тем не менее, также может включать смесь неполярных и полярных мономерных звеньев в качестве мономерных звеньев,
20 которые не включают каких-либо кислотных групп.

Возможными неполярными мономерными звеньями являются, в особенности, алкилены, например, этилен, пропилен и/или бутилен, и/или стирол.

Возможными полярными мономерными звеньями являются, в особенности, виниловый спирт и/или винил ацетат и/или виниловые простые эфиры, например, метил виниловый
25 простой эфир, этил виниловый простой эфир, пропилен виниловый простой эфир и/или бутил виниловый простой эфир, и/или алкилен оксиды, например этилен оксид, пропилен оксид и/или бутилен оксид, и/или этиленимин и/или (мет)акриловые сложные эфиры и/или (мет)акриламид.

Длину углеводородных цепей в мономерных звеньях ii), которые не включают каких-либо кислотных групп, ограничивают только получающейся гидрофобностью этих
30 мономеров и, таким образом, водорастворимостью получающегося сополимера.

Мономерные звенья ii), которые не включают каких-либо кислотных групп, предпочтительно представляют собой виниловый простой эфир. Дополнительное предпочтение здесь отдают метил виниловому простому эфиру и/или этил виниловому
35 простому эфиру, особенно предпочтительно метил виниловому простому эфиру.

В предпочтительном варианте осуществления, композиция А включает поли (метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота) в качестве сополимера а).

По меньшей мере, один сополимер а) в композиции А предпочтительно имеет степень полимеризации в пересчете на два мономерных звена в чередующемся расположении
40 от 25 до 5700, более предпочтительно от 85 до 1750, особенно предпочтительно от 170 до 1300 и очень особенно предпочтительно от 225 до 525. Его среднечисловая молекулярная масса составляет предпочтительно от 5000 до 1000000 г/моль, более предпочтительно от 15000 до 300000 г/моль, особенно предпочтительно от 30000 до 225000 г/моль и очень особенно предпочтительно от 40000 до 90000 г/моль.

45 В очень особенно предпочтительном варианте осуществления, композиция А включает поли(метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота), имеющую среднечисловую молекулярную массу в диапазоне от 40000 до 60000 г/моль, предпочтительно около 48000 г/моль, по меньшей мере, в качестве одного сополимера

а).

В дополнительном, очень особенно предпочтительном варианте осуществления, композиция А включает поли(метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота), имеющую среднечисловую молекулярную массу в диапазоне от 70000 до 90000 г/моль, предпочтительно около 80000 г/моль, по меньшей мере, в качестве одного сополимера а).

Эти чередующиеся сополимеры могут быть приобретены, например, от Ashland (Gantrez 119 AN) или Sigma-Aldrich.

В предпочтительном варианте осуществления, металлическую поверхность i) сперва приводят в контакт с композицией А, а затем с композицией В, с концентрацией, по меньшей мере, одного сополимера а) в композиции А, находящейся в диапазоне от 0.01 до 0.5 г/л, предпочтительно от 0.05 до 0.3 г/л (в пересчете на твердую добавку).

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления, металлическую поверхность iii) приводят в контакт одновременно с композицией А и композицией В, с концентрацией, по меньшей мере, одного сополимера а) в композиции А, находящейся в диапазоне от 10 до 500 мг/л, предпочтительно от 20 до 200 мг/л, более предпочтительно от 20 до 150 мг/л, более предпочтительно от 30 до 100 мг/л и очень особенно предпочтительно от 40 до 60 мг/л (в пересчете на твердую добавку).

Композиция В предпочтительно имеет рН в диапазоне от 0.5 до 5.5, более предпочтительно от 2 до 5.5, особенно предпочтительно от 3.5 до 5.3 и очень особенно предпочтительно от 4.0 до 5.0. рН предпочтительно устанавливают при помощи азотной кислоты, аммония и/или карбоната натрия.

Композиция В предпочтительно дополнительно включает b2) по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей органоалкоксисиланы, органосиланолы, полиорганосиланолы, органосилоксаны и полиорганосилоксаны.

Относительно, по меньшей мере, одного соединения компонента b2) в композиции В, термин "органо" относится к, по меньшей мере, одной органической группе, которая непосредственно связывается через атом углерода с атомом кремния и, следовательно, не может отделиться от последнего гидролитически.

В целях данного изобретения, "полиорганосилоксаны" представляют собой соединения, которые могут быть сконденсированы, по меньшей мере, из двух органосиланолов и не формируют полидиметилсилоксана.

В композиции В, концентрация b2) предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 200 мг/л, более предпочтительно от 5 до 100 мг/л, особенно предпочтительно от 20 до 50 мг/л и очень особенно предпочтительно от 25 до 45 мг/л (в пересчете на кремний).

В композиции В, концентрация b1) предпочтительно находится в диапазоне от 0.05 до 4 г/л, более предпочтительно от 0.1 до 1.5 г/л, более предпочтительно от 0.15 до 0.57 г/л, особенно предпочтительно от 0.20 до 0.40 г/л и очень особенно предпочтительно около 0.25 г/л, (в пересчете на гексафторциркониевую кислоту).

Содержания компонентов b1), b2) и b3) (смотри ниже) могут быть отслежены при помощи ОЭС-ИСП (оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) или фотометрического приближения во время обработки металлических поверхностей, таким образом, что может быть выполнено введение дополнительных количеств отдельных компонентов или множества компонентов, если необходимо.

Композиция В предпочтительно включает, по меньшей мере, один органоалкоксисилан, органосиланол, полиорганосиланол, органосилоксан и/или полиорганосилоксан, имеющий, по меньшей мере, одну аминогруппу, группу мочевины, имидогруппу, иминогруппу и/или уреидогруппу на звено органоалкоксисилана/

органосиланола в качестве компонента b2). Дополнительное предпочтение отдают компоненту b2), представляющему собой, по меньшей мере, один органоалкоксисилан, органосиланол, полиорганосиланол, органосилоксан и/или полиорганосилоксан, имеющий, по меньшей мере, одну, в особенности одну или две, аминогруппу(ы) на звено органоалкоксисилана/органосиланола.

Особенное предпочтение отдают звеньям как 2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан, 2-аминоэтил-3-аминопропилтриэтоксисилан, бис(триметоксисилилпропил)амин или бис(триэтоксисилилпропил)амин или комбинации таких звеньев как звено органоалкоксисилан/органосиланол. Очень особенное предпочтение отдают 2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилану или бис(триметоксисилилпропил)амину или комбинации двух звеньев как звено органоалкоксисилан/органосиланол.

Композиция В предпочтительно включает, по меньшей мере, один фторидный комплекс, выбранный из группы, включающей фторидные комплексы титана, циркония и гафния в качестве компонента b1).

Дополнительные предпочтение здесь отдают фторидному комплексу циркония. Здесь, цирконий также может быть добавлен в виде нитрата цирконила, карбоната циркония, ацетата цирконила или нитрата циркония, предпочтительно в виде нитрата цирконила. Это применяют аналогично в случае титана и гафния.

Содержание, по меньшей мере, одного фторидного комплекса предпочтительно находится в диапазоне от 0.05 до 4 г/л, более предпочтительно от 0.1 до 1.5 г/л и особенно предпочтительно около 0.25 г/л (в пересчете на гексафторциркониевую кислоту).

В предпочтительном варианте осуществления, композиция В включает, по меньшей мере, два разных фторидных комплекса, в особенности фторидных комплекса двух разных металлических катионов и особенно предпочтительно фторидных комплекса титана и циркония, в качестве компонента b1).

Композиция В предпочтительно дополнительно включает компонент b3), который представляет собой, по меньшей мере, один тип катиона, выбранный из группы, включающей катионы металлов переходных групп 1-3 и 5-8, включая лантаноиды, а также главной группы 2 Периодической таблицы Элементов, а также лития, висмута и олова и/или представляет собой, по меньшей мере, одно соответствующее соединение.

Компонент b3) предпочтительно представляет собой, по меньшей мере, один тип катиона, выбранный из группы, включающей катионы церия и дополнительных лантаноидов, хрома, железа, кальция, кобальта, меди, магния, марганца, молибдена, никеля, ниобия, тантала, иттрия, ванадия, лития, висмута, цинка и олова и/или по меньшей мере, одно соответствующее соединение.

Композиция В более предпочтительно включает катионы цинка, катионы меди и/или катионы церия и/или по меньшей мере, одно соединение молибдена в качестве компонента b3).

Композиция В особенно предпочтительно включает катионы цинка, очень особенно предпочтительно катионы цинка и катионы меди, в качестве компонента b3).

Концентрации в композиции В предпочтительно являются следующими: катионы цинка: от 0.1 до 5 г/л катионы меди: от 5 до 50 мг/л катионы церия: от 5 до 50 мг/л соединение молибдена: от 10 до 100 мг/л (в пересчете на молибден).

Композиция В необязательно включает, в зависимости от конкретных требований и условий, дополнительный компонент b4). Он представляет собой, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей вещества, которые влияют на

pH, органические растворители, водорастворимые соединения фтора и коллоиды.

Композиция В здесь предпочтительно имеет содержание компонента b4) в диапазоне от 0.1 до 20 г/л.

5 Вещества, которые влияют на pH, предпочтительно выбраны из группы, включающей азотную кислоту, серную кислоту, метансульфоновую кислоту, уксусную кислоту, фторидную кислоту, аммоний/аммиак, карбонат натрия и гидроксид натрия. Дополнительное предпочтение здесь отдают азотной кислоте, аммонiu и/или карбонату натрия.

10 Органические растворители предпочтительно выбраны из группы, включающей метанол и этанол. На практике метанол и/или этанол присутствуют как продукты реакции гидролиза органоалкоксисилана в ваннах для обработки.

Водорастворимые соединения фтора предпочтительно выбраны из группы, включающей фторид-содержащее соединение и анионы фторида.

15 Содержание свободного фторида в композиции В предпочтительно находится в диапазоне от 0.015 до 0.15 г/л, более предпочтительно от 0.025 до 0.1 г/л и особенно предпочтительно в диапазоне от 0.03 до 0.05 г/л.

Коллоиды предпочтительно представляют собой частички оксидов металлов, более предпочтительно частички оксидов металлов, выбранных из группы, включающей ZnO, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ и TiO₂.

20 Композиция В предпочтительно дополнительно включает, по меньшей мере, один тип катионов, выбранных из группы, включающей ионы щелочных металлов, ион аммония и соответствующие соединения. Она особенно предпочтительно включает ионы натрия и/или ион аммония.

25 Композиция В также может включать фосфор- и кислородсодержащие соединения такие как фосфаты и/или фосфонаты. К тому же, она может включать нитрат.

Тем не менее, содержание сера-содержащих соединений, в особенности сульфата, предпочтительно должно быть выдержано настолько низким насколько возможно. Содержание сера-содержащих соединений особенно предпочтительно ниже 100 мг/л в пересчете на серу.

30 Металлическая поверхность, которую будут обрабатывать, которую необязательно очищали и/или протравливали до этого, в каждом случае, может быть опрыскана композицией А и/или композицией В, погружена в нее или залита ею. Также возможно применять соответствующую композицию вручную, путем обтирания или нанесения щеткой или при помощи вальцов или цилиндров (способ нанесения покрытия рулонного проката) на металлическую поверхность, которую будут обрабатывать. К тому же, возможно электролитическое осаждение соответствующей композиции на металлическую поверхность, которую будут обрабатывать.

40 Время обработки в обработке частей предпочтительно находится в диапазоне от 15 секунд до 20 минут, более предпочтительно от 30 секунд до 10 минут и особенно предпочтительно в диапазоне от 45 секунд до 5 минут. Температура обработки предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 50°C, более предпочтительно от 15 до 40°C и особенно предпочтительно в диапазоне от 25 до 35°C.

45 Способ изобретения также подходит для покрытия лент (рулонов). Время обработки в этом случае предпочтительно находится в диапазоне от нескольких секунд до нескольких минут, например, в диапазоне от 1 до 1000 секунд.

Способ изобретения позволяет смешивать различные металлические материалы, которые будут покрываться в той же ванне (известно как полиметаллическая совместимость).

Металлическая поверхность, которая должна быть обработана, предпочтительно включает сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний; она дополнительно предпочтительно включает сталь и/или оцинкованную сталь; она особенно предпочтительно включает сталь.

5 В случае металлических поверхностей, включающих сталь, в особенности, значительно улучшенную защиту от коррозии после катодного электрофоретического покрытия (КЭП) наблюдали после покрытия при помощи способа изобретения.

Данное изобретение также предоставляет водную композицию А для улучшения антикоррозионной предварительной обработки металлической поверхности,
10 включающей сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний, как описана выше.

К тому же, изобретение предоставляет концентрат, из которого может быть получена композиция А согласно изобретения разбавлением водой и необязательно установки рН.

15 Ванна для обработки, включающая композицию А изобретения может быть получена разбавлением концентрата водой и/или водным раствором, предпочтительно в 1:5000-1:10 раз, более предпочтительно в 1:1000-1:10 раз, особенно предпочтительно в 1:300-1:10 раз и особенно предпочтительно в около 1:100 раз.

К тому же, данное изобретение предоставляет металлическая поверхность, которая
20 включает сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний и была покрыта при помощи способа изобретения, в котором сформированное покрытие имеет массу слоя, определенную при помощи РФА (Рентгено-флуоресцентный анализ):

i) от 5 до 500 мг/м², предпочтительно от 10 до 200 и особенно предпочтительно от
25 30 до 120 мг/м², на основе только компонента b1) (в пересчете на цирконий) и необязательно

ii) от 0.5 до 50 мг/м², предпочтительно от 1 до 30 и особенно предпочтительно от 2 до 10 мг/м², на основе только компонента b2) (в пересчете на кремний).

30 Покрытия, полученные способом изобретения, служат как защита от коррозии, а также как связывающие агенты для дополнительных покрытий.

Таким образом, они могут легко быть покрыты дополнительно, по меньшей мере, одним праймером, поверхностным покрытием, клеящим материалом и/или органической композицией подобной покрытию. Здесь, по меньшей мере, одно из этих дополнительных
35 покрытий может предпочтительно быть отверждено путем нагревания и/или облучения.

Покрытия, полученные способом изобретения предпочтительно ополаскивают для того, чтобы удалить избыток полимера и мешающих ионов из металлической поверхности перед дополнительной обработкой. Первое дополнительное покрытие могут наносить способом нанесения мокрого состава по мокрому материалу.

40 В качестве поверхностного покрытия предпочтение отдают нанесению катодного электрофоретического покрытия (КЭП) на основе на эпоксидов и/или (мет)акрилатов.

Наконец, данное изобретение также предоставляется для применения металлической подложки, которая была покрыта способом изобретения в автомобильной промышленности, для железнодорожных вагонов, в аэрокосмической промышленности, в конструкции аппаратов, в машиностроении, в строительной промышленности, в
45 мебельной промышленности, для получения аварийных ограждений, ламп, профилей, наружной облицовки или мелких частей, для получения кузова или частей кузова, отдельных компонентов, заранее устанавливаемых или сборных элементов, предпочтительно в автомобильной или авиационной промышленности, для получения

аппаратов или оборудования, в особенности бытовой техники, контрольно-измерительного оборудования, приборов для испытания или строительных элементов.

Предпочтение отдают применению покрытых металлических подложек для получения кузова или частей кузова, отдельных компонентов и заранее устанавливаемых или сборных элементов в автомобильной промышленности.

Данное изобретение иллюстрируют следующими примерами, которые не должны интерпретироваться как образование ограничения.

Примеры

i) Подложки и предварительная обработка:

Подложки:

В качестве подложек применяли листы (10.5×19 см), сделанные из оцинкованной горячим способом стали (HDG).

Очистка:

Во всех примерах в качестве слабощелочного очистителя для погружения применяли Gardoclean® S 5176 (от Chemetall; включающий фосфат, борат и сурфактант). Для этой цели, 15 г/л добавляли в 50 л ванну, нагревали до 60°C и очищали подложки опрыскиванием в течение 3 минут при pH в диапазоне от 10.0 до 11.0. Подложки далее ополаскивали водопроводной водой и деионизированной водой.

Предварительное ополаскивание (согласно изобретения):

Предварительное ополаскивание выполняли, применяя деионизированную воду, к которой, согласно изобретению, необязательно было добавлено 200 мг/л (в пересчете на твердую добавку) поли(метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота) ($M_n=80000$; от Sigma-Aldrich) (см. Табл. 1: "Полим.").

Предварительное ополаскивание подложек выполняли в течение 120 секунд при 20°C с умеренным перемешиванием.

Конверсионная ванна (согласно изобретения):

Для конверсионной ванны добавляли Oxsilan® additive 9936 (от Chemetall; содержит фторид и соединение циркония) и необязательно Oxsilan AL0510 (от Chemetall; содержит 2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан и бис(триметоксисилилпропил)амин, см. Табл. 1: "Силан") в 50 л ванну, в таком количестве, что получали концентрацию циркония 100 мг/л и концентрацию силана 30 мг/л (в пересчете на Si). Температура ванны была установлена 30°C. pH и содержание свободных фторидов были установлены pH=4.8 или 30-40 мг/л, соответственно, путем добавления разбавленного раствора гидрокарбоната натрия и разбавленной фторидной кислоты (5%-ая).

pH корректировали непрерывно путем добавления разбавленной азотной кислоты.

Согласно изобретения, в ванну необязательно добавляли 50 или 200 мг/л (в пересчете на твердую добавку) поли(метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота) ($M_n=80000$; от Sigma-Aldrich) (см. Табл. 1: "Полим.").

Также в ванну необязательно добавляли 8 мг/л меди в форме сульфата меди согласно изобретения (см. Табл. 1: "Cu").

Перед тем, как подложки пропустить, конечную ванну оставляли состариться в течение, по меньшей мере, 12 часов, для того, чтобы быть в состоянии обеспечить установку химического равновесия в пределах ванны. Конверсионную обработку выполняли в течение 120 секунд с умеренным перемешиванием. Далее выполняли ополаскивание водопроводной водой и деионизированной водой.

ii) Анализ, покрытие, сила, необходимая для отделения покрытия от детали и защита от коррозии

Рентгено-флуоресцентный анализ

Массы слоев (МС) в мг/м на предварительно обработанных подложках определяли при помощи рентгено-флуоресцентного анализа (РФА). Здесь измеряли количество нанесенного циркония.

Покрытие поверхности

5 Предварительно обработанные подложки покрывали КЭП. Для этой цели применяли Cathoguard 800 (от BASF). Впоследствии наносили составное покрытие. Это было Daimler Black. Толщину слоя покрытия поверхности определяли при помощи прибора для измерения толщины слоя в соответствии с DIN EN ISO 2808 (версия 2007). Она находилась в диапазоне от 90 до 110 мкм. Для испытания припаркой (смотри ниже),
10 не наносили никакого составного покрытия. Здесь, толщина слоя КЭП находилась в диапазоне от 20 до 25 мкм.

Коррозионные испытания

К тому же, проводили пять разных коррозионных испытания:

- 1) коррозионное циклическое испытание согласно спецификации Volkswagen PV 1210
15 (версия 2010-02) в течение 60 серий,
- 2) коррозионное циклическое испытание согласно протоколу испытания VDA 621-415 и согласно DIN EN ISO 20567-1 (версия 1982; метод C) в течение 10 серий,
- 3) коррозионное циклическое испытание Meko S испытание с в соответствии с DIN EN ISO 4628-8 (версия 2013-03),
- 20 4) испытание с конденсацией воды в соответствии с DIN EN ISO 6270-2 CH (версия 2005) и
- 5) испытание припаркой PSA D47 1165 (версия 2014).

Расслоение

В случае коррозионных испытаний 1.) - 3.), коррозионное отслоение в мм, в каждом
25 случае, определяли в соответствии с DIN EN ISO 4628-8 (версия 2012) (см. Табл. 1: "КР").

Удар камнями

В случае коррозионных испытаний 1.) и 2.), дополнительно проводили и оценивали удар камнями в соответствии с DIN EN ISO 20567-1 (версия 1982; метод C) (см. Табл. 1: "ИУК").

30 Испытание решетчатым надрезом

В случае коррозионных испытаний 4) и 5), металлические листы хранили при комнатной температуре в течение 24 часов (испытание с конденсацией воды) или 1 часа (испытание припаркой). Решетчатые надрезы потом выполняли в соответствии с DIN EN ISO 2409 (версия 2013), с "0" означающим наилучшее-возможное значение и "5"
35 представляющим наихудшее возможное значение (см. Табл. 2: "Р-Н").

iii) Результаты и обсуждение

Табл. 1 показывает, что если в конверсионной ванне применяют поли (метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота), возможно достичь лучших результатов защиты от коррозии, чем если его применяют в предварительном
40 ополаскивании (Е2 по сравнению Е1 и Е4 по сравнению Е3). При этом результаты, в случае предварительного ополаскивания согласно изобретения все еще удовлетворительны.

Ссылка, в этом отношении, может быть сделана на результаты в Табл. 2, которые показывают хорошие результаты решетчатого надреза, особенно в случае добавления
45 силана (Е1 и Е3, см. также следующий абзац).

Более того, можно увидеть из Табл. 1, что добавление силана к конверсионной ванне приносит дополнительное улучшение в результаты защиты от коррозии (Е3 по сравнению с Е1 и Е4 по сравнению с Е2). Его аналогично применяют к добавлению

меди в конверсионную ванну (Е5 по сравнению с Е4). Более того, добавление меди приводит к увеличенному осаждению циркония на подложки.

Наконец, если в конверсионной ванне концентрацию поли(метилвиниловый простой эфир-альт-малеиновая кислота) увеличивают от 50 до 200 мг/л, это несколько ухудшает результаты защиты от коррозии (Е6 по сравнению с Е5).

Таблица 1

Пр.	Силан	Полим. [мг/л]	Прим. полим. ⁴	Cu	МС (Zr) [мг/м ²] ³	PV 1210		VDA 621-415		MeKo ²
						КР ¹	ИУК ¹	КР ²	ИУК ²	
Е1	-	200	Предварительное ополаскивание	-	102	3.1	3.4	н.о.	н.о.	н.о.
Е2	-	50	Конв.	-	70	2.9	3.6	н.о.	н.о.	н.о.
Е3	+	200	Предварительное ополаскивание	-	51	2.9	2.8	н.о.	н.о.	н.о.
Е4	+	50	Конв.	-	36	2.6	2.3	1.6	2.0	5.5

Пр.	Силан	Полим. [мг/л]	Прим. полим. ⁴	Cu	МС (Zr) [мг/м ²] ³	PV 1210		VDA 621-415		MeKo ²
						КР ¹	ИУК ¹	КР ²	ИУК ²	
Е5	+	50	Конв.	+	73	н.о.	н.о.	1.4	1.5	4.9
Е6	+	200	Конв.	+	63	н.о.	н.о.	1.6	1.7	5.0

¹ = Среднее из двух металлических листов

² = Среднее из трех металлических листов

³ = Среднее из 2 или 3 металлических листов

⁴ = Применение полимера

Таблица 2

Пр.	Конденсация воды, Р-Н = ... ¹	Припарка, Р-Н = ... ¹
Е1	1.5	2.0
Е3	0.0	0.0

¹ = Среднее из двух металлических листов

(57) Формула изобретения

1. Способ антикоррозионной предварительной обработки металлической поверхности, включающей сталь, оцинкованную сталь, алюминий, магний и/или сплав цинк-магний, в котором металлическую поверхность приводят в контакт с водной композицией А, которая включает

а) от 0,01 до 0,5 г/л в пересчете на твердое вещество, по меньшей мере, одного сополимера, включающего, в чередующемся расположении, i) мономерные звенья, которые включают, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты, группу фосфоновой кислоты и/или группу сульфоновой кислоты и ii) мономерные звенья, которые не включают кислотных групп,

и металлическую поверхность приводят в контакт с кислотной водной композицией В, которая включает

b1) по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения титана, циркония и гафния, причем металлическую поверхность приводят в контакт

i) сначала с композицией А, а затем с композицией В, или

ii) сначала с композицией В, а затем с композицией А.

2. Способ по п. 1, в котором, по меньшей мере, один сополимер а) в композиции А имеет степень полимеризации в пересчете на два мономерных звена в чередующемся расположении в диапазоне от 25 до 5700 и/или его среднечисловая молекулярная масса находится в диапазоне от 5000 до 1000000 г/моль.

3. Способ по любому из пп. 1 или 2, в котором металлическую поверхность приводят в контакт i) сначала с композицией А, а затем с композицией В, причем концентрация, по меньшей мере, одного сополимера а) в композиции А находится в диапазоне от 0,01 до 0,5 г/л в пересчете на твердое вещество.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором рН композиции В находится в диапазоне от 2 до 5,5.

5. Способ по любому из пп. 1-3, в котором композиция В дополнительно включает b2) по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей оргоаноалкоксисиланы, органосиланолы, полиорганосиланолы, органосилоксаны и полиорганосилоксаны.

6. Способ по п. 5, в котором в композиции В концентрация b2) находится в диапазоне от 1 до 200 мг/л в пересчете на кремний и b1) находится в диапазоне от 0.05 до 4 г/л в пересчете на гексафторциркониевую кислоту.

7. Способ по п. 5 или 6, в котором b2) в композиции В представляет собой, по меньшей мере, один оргоаноалкоксисилан, органосиланол, полиорганосиланол, органосилоксан и/или полиорганосилоксан, имеющий, в каждом случае, по меньшей мере, одну аминогруппу, группу мочевины, имидогруппу, иминогруппу и/или уреидогруппу на звено оргоаноалкоксисилана/органосиланола.

8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором b1) в композиции В представляет собой, по меньшей мере, один фторидный комплекс, выбранный из группы, включающей фторидные комплексы титана, циркония и гафния.

9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором содержание свободного фторида в композиции В находится в диапазоне от 0,015 до 0,15 г/л.

10. Способ по любому из пп. 1-9, в котором композиция В дополнительно включает b3) по меньшей мере, один тип катиона, выбранный из группы, включающей катионы церия и дополнительно лантаноидов, хрома, железа, кальция, кобальта, меди, магния, марганца, молибдена, никеля, ниобия, тантала, иттрия, ванадия, лития, висмута, цинка и олова и/или по меньшей мере, одно соответствующее соединение.

11. Способ по п. 10, в котором композиция В включает катионы цинка, катионы меди и/или катионы церия и/или, по меньшей мере, одно соединение молибдена в качестве b3).

12. Способ по п. 11, в котором композиция В включает от 0,1 до 5 г/л катионов цинка, от 5 до 50 мг/л катионов меди и/или от 5 до 50 мг/л катионов церия и/или от 10 до 100 мг/л, по меньшей мере, одного соединения молибдена в пересчете на молибден в качестве b3).

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором металлическая поверхность включает сталь и/или оцинкованную сталь.