

(19) C2 (11) 95328 (13) UA

(98) Слободянюк та партнери, а/с 230, м. Київ, 01042

(85) 2009-07-27

(74) Слободянюк Оксана Олександрівна, (UA)

(45) [2011-07-25]

(43) [2009-08-25]

(24) 2011-07-25

(22) 2007-12-10

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а200907290

(46) 2022-02-16

(86) 2007-12-10 PCT/US2007/086935

(30) 11/610,073 2006-12-13 US

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВУ ОСНОВУ ТА ОСНОВА З НАНЕСЕНИМ ПОКРИТТЯМ СПОСОБ НАНЕСЕННЯ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ОСНОВУ И ОСНОВА С НАНЕСЕННЫМ ПОКРЫТИЕМ METHOD FOR COATING METAL SUBSTRATE AND COATED SUBSTRATE

(56) CA 2 087 352 A1, 02.01.1994 2 WO 95/33869 A1, 14.12.1995 2 EP 1 240 363 B1, 03.08.2005 2 US 3 912 548 A, 14.10.1975 2 US 5 328 525 A, 12.07.1994 2 US 5 449 415 A, 12.09.1995 2 US 5 653 823 A, 05.08.1997 2 US 5 662 746 A, 02.09.1997 2 US 6 190 525 A, 20.02.2001 2 US 2004/163736 A1, 26.08.2004 2

(71) US ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК. US ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК. US PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

(72) US Макмерді Ніл Д. US Макмерди Ніл Д. US Mcmurdie, Neil D. US Макмілен Марк В. US Макмілен Марк В. US Mstillen, Mark W. US Ракієвіч Едвард Ф. US Ракиевич Эдвард Ф. US Rakiewicz, Edward F. US Майлс Мішель С. US Майлс Мишель С. US Miles, Michelle S. US Карабін Річард Ф. US Карабин Ричард Ф. US Karabin, Richard, F.

(73) US ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК. US ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК. US PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

Раскрыты способы покрытия металлических основ покрытием, содержащим иттрий, включая железосодержащие основы, такие как холоднокатаная сталь и сталь, подвергнутая электролитическому оцинкованию в расплаве. Также раскрыты основы с покрытием, полученные таким образом.

Розкриті способи покриття металевих основ покриттям, яке містить ітрій, включаючи залізовмісні основи, такі як холоднокатана сталь і сталь, піддана електролітичному цинкуванню в розплаві. Також розкриті основи з покриттям, отримані таким чином.

Disclosed are methods for coating a metal substrate with a yttrium-containing coating, including ferrous substrates, such as cold rolled steel and electrogalvanized steel. Also disclosed are coated substrates produced thereby.

1. Спосіб нанесення покриття на металеву основу, який включає наступні стадії:
 - (a) проводять попередню обробку щонайменше частини металевої основи композицією для попередньої обробки, яка містить:
 - (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи, та
 - (ii) джерело міді, а потім
 - (b) на попередньо оброблену металеву основу наносять покриття, сформоване зі складу, що містить:
 - (i) смолу, яка створює плівку, і
 - (ii) джерело ітрію.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що металеву основу вибирають з групи, яка складається з холоднокатаної сталі, гарячекатаної сталі, сталі, підданої електролітичному цинкуванню в розплаві, сталі, підданої гарячому цинкуванню, сталі, підданої цинкуванню методом фарбування, сталі, покритої цинковим сплавом, алюмінієвим сплавом, сталі, покритої алюмінієм, сталі, покритої алюмінієвим сплавом, і магнію або його сплавів.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що композиція для попередньої обробки включає носій, який містить водне середовище.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи включає сполуки металу IIIВ та/або IVВ групи, які є сполуками цирконію, титану, гафнію, ітрію, церію або їх сумішшю.
5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що як сполуки цирконію використовують гексафторцирконієву кислоту.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що метал IIIВ групи та/або метал IVВ групи присутній в композиції для попередньої обробки в кількості від 10 до 5000 млн.⁻¹ у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.
7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як джерело міді в композиції для попередньої обробки використовують розчинну у воді сполуку міді.
8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що мідь міститься в композиції для попередньої обробки в кількості від 1 до 5000 млн.⁻¹ сукупної міді з розрахунку на елементарну мідь у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.
9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що даний спосіб не включає стадію осадження фосфатної плівки.
10. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на стадії (b) покриття наносять методом електроосадження складу на металеву основу.
11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що електроосаджувана композиція містить смолянисту фазу, яка може диспергувати у водному середовищі, де смоляниста фаза містить:
 - (a) електроосаджувану катіоногенну смолу, що містить активну водневу групу, і
 - (b) тверднучий агент, який має функціональні групи, реакційноздатні у відношенні до активних водневих груп (a).
12. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ітрії присутній в композиції для нанесення покриття на основу на стадії (b) в кількості від 10 до 10000 млн.⁻¹ сукупного ітрію з розрахунку на елементарний ітрії у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.
13. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що композиція для нанесення покриття на основу на стадії (b) є, власне кажучи, вільною від свинцю.
14. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що джерело ітрію вибирають з групи, яка складається з ацетату ітрію, хлориду ітрію, формиату ітрію, карбонату ітрію, сульфамату ітрію, лактату ітрію, нітрату ітрію, оксиду ітрію, бромиду ітрію, гідроксиду ітрію, молібдату ітрію, сульфату ітрію, силікату ітрію, оксалату ітрію та їх сумішей.
15. Металева основа з нанесеним покриттям, яке включає:
 - (a) покриття попередньої обробки, сформоване з композиції для попередньої обробки, яка містить:
 - (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи, та
 - (ii) джерело міді, і
 - (b) покриття, нанесене щонайменше на частині покриття попередньої обробки, яке сформоване з композиції, яка містить:

(i) смолу, яка створює плівку, та

(ii) джерело ітрію.

16. Основа за п. 15, яка **відрізняється** тим, що металева основа вибрана з групи, яка складається з холоднокатаної сталі, гарячекатаної сталі, сталі, підданої електролітичному цинкуванню в розплаві, сталі, підданої гарячому цинкуванню, сталі, підданої цинкуванню методом фарбування, сталі, покритої цинковим сплавом, алюмінієвим сплавом, сталі, покритої алюмінієм, сталі, покритої алюмінієвим сплавом, і магнію або його сплавів.

17. Основа за п. 15, яка **відрізняється** тим, що метал ІІВ групи та/або метал ІVВ групи присутній в композиції для попередньої обробки в кількості від 10 до 5000 млн.⁻¹ у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.

18. Основа за п. 15, яка **відрізняється** тим, що мідь включена до композиції для попередньої обробки в кількості від 1 до 5000 млн.⁻¹ сукупної міді з розрахунку на елементарну мідь у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.

19. Основа за п. 15, яка **відрізняється** тим, що ітрії присутній в композиції для нанесення покриття на основу на стадії (b), в кількості від 10 до 10000 млн.⁻¹ сукупного ітрію з розрахунку на елементарний ітрії у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.

20. Основа за п. 15, яка **відрізняється** тим, що вона вибрана з групи: автомобільні кузови, автомобільні частини та з'єднувальні деталі.

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до способів нанесення ітрієвмісного покриття на металеву основу, включаючи залізовмісні основи, такі, як холоднокатана сталь та сталь, до якої застосували електролітичне цинкування в розплаві. Даний винахід відноситься також до основ з нанесеним на них покриттям, отриманих такими способами.

Попередня обробка металевих основ за допомогою фосфатних конверсійних покриттів і хромовмісних промивань довго була звичайною для промотивування корозійної стійкості. Щоб максималізувати корозійну стійкість сталевих основ, часто компонують композиції для катіонного електроосадження зі свинцем або як пігментом, або з розчинною сіллю свинцю, і наносять на заздалегідь оброблені (фосфатовані та промиті хромовмісною рідиною) основи. Серед недоліків, пов'язаних із фосфатуванням, можна назвати значний об'єм заводського простору, необхідного для обробки, унаслідок наявності багатьох стадій (зазвичай від одинадцяти до двадцяти п'яти); високу капітальну вартість і утворення потоків відходів, які містять важкі метали, вимагають дорогої переробки і захоронення. Крім того, свинець і хром, які використовуються в електроосаджених покриттях, можуть ставати причиною екологічних проблем. Свинець може бути присутнім у витікаючих потоках процесів електроосадження, а хром може бути присутнім у витікаючих потоках процесів попередньої обробки, і ці метали необхідно видаляти та безпечно розміщувати, що знову вимагає дорогих процесів обробки відходів.

Щоб зменшити, щонайменше, деякі з зазначених недоліків, були розроблені альтернативні композиції для попередньої обробки, основою яких не є фосфати. Наприклад, нещодавно стали поширенішими композиції для попередньої обробки, основою яких є сполуки металів IIIВ та/або IVВ груп. Крім того, були розроблені електроосаджувані композиції, які не містять свинцю, містять ітрію, та які покращують корозійну стійкість металевої основи, на яку було нанесено покриття методом електроосадження, особливо, коли металева основа є необробленою. Вважають, проте, що композиції для попередньої обробки, основою яких є сполуки металів IIIВ та/або IVВ груп, та електроосаджувані композиції, які не містять свинцю, а містять ітрію, в комбінації не використовувались.

В результаті було б бажаним запропонувати спосіб отримання ітрієвмісного покриття на основі, при якому використовувалась би композиція для попередньої обробки, основою якої є сполуки металів IIIВ або IVВ груп. Детальніше, було б бажаним запропонувати такий спосіб, при якому отримана система покриття, принаймні, в деяких випадках, демонструє властивості високої адгезії між композицією для попередньої обробки та ітрієвмісним покриттям.

У певному відношенні, даний винахід спрямований на створення способів нанесення покриття на металеву основу. Дані способи включають (а) контакт, щонайменше, частини металевої основи з композицією для попередньої обробки, яка включає (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи та (ii) джерело міді; а, потім, (b) контакт, принаймні, частини металевої основи з композицією, яка містить (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію.

У інших відношеннях, даний винахід спрямований на отримання способів покриття металевої основи, які б передбачали (а) контакт, принаймні, частини металевої основи з композицією для попередньої обробки, яка містить (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи та (ii) джерело міді; а, потім, (b) нанесення методом електроосадження, принаймні, на частину металевої основи затвердіваючої електроосаджуваної композиції покриття, яка містить (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію.

Даний винахід відноситься також до покритих металевих основ. Дані основи включають (а) покриття попередньої обробки, сформоване з композиції для попередньої обробки, яка включає (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи та (ii) джерело міді; і (b) покриття, осажене, щонайменше, на частину покриття попередньої обробки, яке сформоване з композиції, яка містить (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію.

В контексті мети подальшого докладного опису слід розуміти, що даний винахід може припускати різні альтернативні зміни та послідовності стадій, за винятком тих, щодо яких явно вказано протилежне. Більш того, за винятком будь-яких робочих прикладів або тих випадків, коли вказано інакше, всі числа, які виражають, наприклад, кількості інгредієнтів, використаних в описі та формулі винаходу, слід розуміти, як такі, що змінені у всіх випадках терміном "приблизно". Відповідно, якщо не вказано протилежного, числові параметри, сформульовані в наступному описі та приведеній формулі винаходу, є наближеннями, які можуть змінюватися залежно від тих бажаних властивостей, які повинні бути отримані за допомогою даного винаходу. Щонайменше, і не як спроба обмежити застосування доктрини еквівалентів щодо обсягу формули винаходу, кожен числовий параметр повинен бути розглянутий, щонайменше, в світлі кількості значущих цифр, що повідомляються, і застосовуючи звичайні способи округлення.

Не дивлячись на те, що числові діапазони та параметри, які формулюють розширений обсяг даного винаходу, є наближеннями, числові величини, сформульовані в специфічних прикладах, приведені настільки точно, наскільки це можливо.

Будь-які числові величини, проте, неминуче містять певні похибки, які неминуче витікають із стандартних відхилень, знайдених із відповідних вимірювань при випробуваннях.

Слід також розуміти, що будь-який числовий діапазон, приведений тут, покликаний охоплювати всі піддіапазони, які входять в нього. Наприклад, діапазон "від 1 до 10" покликаний охоплювати всі піддіапазони між (і включаючи) приведеним мінімальним значенням 1 та приведеним максимальним значенням 10, тобто такі, які мають мінімальне значення, яке дорівнює або більше 1, і максимальне значення, яке дорівнює або менше 10.

Як згадано раніше, деякі варіанти втілення даного винаходу спрямовані на отримання способів покриття металевої основи. Перелік металевих основ придатних для використання в даному винаході включає ті, які часто використовуються при монтажі автомобільних кузовів, автомобільних деталей та інших виробів, таких, як невеликі металеві деталі, включаючи кріплення (сполучні деталі), тобто гайки, болти, гвинти, штифти, цвяхи, затискачі, кнопки та подібні до них. Специфічні приклади придатних металевих основ включають холоднокатану сталь, гарячекатану сталь, сталь, покриту металевим цинком, сполуками цинку або цинковими сплавами, таку, як сталь, яка піддавалась електролітичному цинкуванню в розплаві, сталь, яка піддавалась гарячому цинкуванню, сталь,

яка піддавалась цинкуванню методом фарбування (galvanealed steel), і сталь, покриту цинковими сплавами, але не обмежуючись лише ними. Також можуть використовуватися алюмінієві сплави, сталь, покрита алюмінієм та сталеві основи, покриті сплавами алюмінію. Перелік інших придатних металів, які не містять заліза, включає мідь та магній, так само, як і сплави цих матеріалів. Більше того, оголена металева основа, яка покривається за допомогою способів запропонованих даним винаходом, може бути гранню розрізу основи, яка на решті частини її поверхні оброблена та/або має інше покриття. Металева основа, покрита відповідно до способів запропонованих даним винаходом, може бути у формі, наприклад, металевих листів або виготовлених деталей.

Основа, яка повинна бути покрита відповідно до способів запропонованих даним винаходом, спочатку може бути очищена, щоб видалити жир, бруд або інші сторонні речовини. Часто це роблять, застосовуючи м'які або сильні лужні очищувачі, типу комерційно доступних та таких, які зазвичай використовуються в способах попередньої обробки металів. Приклади лужних очищувачів, придатних для використання в даному винаході, включають Chemkleen 163 та Chemkleen 177, із яких обидва є комерційно доступними від PPG Industries, Inc. Після використання таких очищувачів та/або перед їх використанням часто здійснюють промивання водою.

У деяких варіантах втілення після очищення лужним очищувачем і до контакту з композицією для попередньої обробки металевої основи промивають водним розчином кислоти. Перелік прикладів розчинів для промивання включає м'які або сильні кислотні очищувачі, такі, як розчини розбавленої азотної кислоти, комерційно доступні та такі, які використовуються зазвичай в способах попередньої обробки металів.

У способах запропонованих даним винаходом металева основа піддається контакту з композицією для попередньої обробки, яка включає (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи та (ii) джерело міді. Термін "композиція для попередньої обробки", як він використовується тут, відноситься до композиції, яка хімічно змінює поверхню оголеної металевої основи до покриття основи композицією, яка включає смолу, яка утворює плівку та джерело ітрію. Такі композиції для попередньої обробки зазвичай включають носій, часто водне середовище, так, щоб дана композиція знаходилася у формі розчину або дисперсії джерела металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи і джерела міді в носії. Даний розчин або дисперсія можуть бути приведені в контакт з основою будь-яким з багатьох відомих способів, таких як вмочання або занурення, оприскування, перериване оприскування, занурення з подальшим оприскуванням, оприскування з подальшим зануренням, нанесення пензлем або покриття валиком. У деяких варіантах втілення розчин або дисперсія при нанесенні на металеву основу мають температуру в межах від 60 до 150 °F (від 15 до 65 °C). Час контакту складає часто від 10 секунд до п'яти хвилин, зазвичай від 30 секунд до 2 хвилин.

Терміни "метал IIIВ групи" та "метал IVВ групи", як вони використовуються тут, відносяться до елементів, які знаходяться в IIIВ групі та IVВ групі Періодичної таблиці елементів CAS, як показано, наприклад, в "Handbook of Chemistry and Physics", 63-е видання (1983). У деяких варіантах втілення джерелом металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи в композиції для попередньої обробки є сам метал. У деяких варіантах втілення як джерело металу IIIВ та/або IVВ групи використовуються сполуки металу IIIВ групи та/або IVВ групи. Термін "сполуки металу IIIВ групи та/або IVВ групи", як він використовується тут, відноситься до сполук, перелік яких включає, щонайменше, один елемент, який знаходиться в IIIВ групі або IVВ групі Періодичної таблиці елементів.

У деяких варіантах втілення сполуки металу IIIВ групи та/або IVВ групи, які використовуються в композиції для попередньої обробки, є сполуками цирконію, титану, гафнію, ітрію, церію або їх сумішшю. Перелік придатних сполук цирконію включає гексафторцирконієву кислоту, її солі лужних металів і амонію, карбонат цирконію-амонію, нітрат цирконію, карбоксилати цирконію та гідроксикарбоксилати цирконію, такі, як гідрофторцирконієва кислота, ацетат цирконію, оксалат цирконію, гліколят цирконію-амонію, лактат цирконію-амонію, цитрат цирконію-амонію та їхні суміші, але не обмежується ними. Перелік придатних сполук титану включає фтортитанову кислоту та її солі, але не обмежується ними. Перелік придатних сполук гафнію включає нітрат гафнію, але не обмежується ним. Перелік придатних сполук ітрію включає нітрат ітрію, але не обмежується ним. Перелік придатних сполук церію включає нітрат церію (III), але не обмежується ним.

У деяких варіантах втілення сполуки металу IIIВ групи та/або IVВ групи присутні в композиції для попередньої обробки в кількості від 10 до 5000 частин металу на мільйон (ppm, ч./млн.), наприклад від 100 до 300 ч./млн. металу у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції. рН композиції для попередньої обробки часто знаходиться в діапазоні від 2,0 до 7,0, наприклад від 3,5 до 5,5. рН композиції для попередньої обробки може бути відкоригований, використовуючи мінеральні кислоти, такі, як фтористоводнева кислота, борофтористоводнева кислота, фосфорна кислота, тощо, включаючи їхні суміші; органічні кислоти, такі, як молочна кислота, оцтова кислота, лимонна кислота або їхні суміші; та водорозчинні або основи, які диспергують у воді, такі, як гідроксид натрію, гідроксид амонію, аміак або аміни, такі, як триетиламін, метилетиламін, діізопропаноламін або їхні суміші.

Як вказано раніше, в способах запропонованих даним винаходом композиція для попередньої обробки включає також джерело міді. Більше того, тоді як включення міді до композицій для попередньої обробки, які містять метал IIIВ групи та/або метал IVВ групи, як відомо, принаймні, трохи покращує властивості опору корозії таких композицій і, можливо, трохи покращує здатність таких композицій зчіплюватися з металевою основою, несподіваним відкриттям даного винаходу є те, що включення міді до композицій для попередньої обробки, описаних тут, при використанні їх в комбінації з покриваючими композиціями, які містять ітрії, як описано нижче, призводить до систем покриття, які демонструють, щонайменше, в деяких випадках, далеко перевершуючі властивості адгезії між композицією для попередньої обробки і покриттям, яке містить ітрії, у порівнянні з подібною системою покриття, в якій у композиції для попередньої обробки мідь не присутня.

Джерелом міді в композиціях для попередньої обробки, які використовуються в даному винаході, можуть слугувати як розчинні, так і нерозчинні сполуки. Наприклад, в деяких варіантах втілення джерелом, яке постачає іони міді до композиції для попередньої обробки, є водорозчинна сполука міді. Перелік специфічних прикладів таких матеріалів включає ціанід міді, ціанід міді-калію, сульфат міді, нітрат міді, пірофосфат міді, тіоціанат міді, тетрагідрат етилендіамінтетраацетату міді-динатрію, бромід міді, оксид міді, гідроксид міді, хлорид міді, фторид

міді, глюконат міді, цитрат міді, лауроїлсаркозинат міді, форміат міді, ацетат міді, пропіонат міді, бутират міді, лактат міді, оксалат міді, фітат міді, тартрат міді, малат міді, сукцинат міді, малонат міді, малеат міді, бензоат міді, саліцилат міді, аспарат міді, глутамат міді, фумарат міді, гліцерофосфат міді, хлорофілін міді-натрію, фторосилікат міді, фторборат міді та іодат міді, а також мідні солі карбонових кислот в гомологічній серії від мурашиної кислоти до деканової кислоти, мідні солі багатоосновних кислот в серії від щавелевої до суберинової (пробкової) кислоти та мідні солі гідроксикарбонових кислот, включаючи гліколеву, молочну, винну, яблучну та лимонну кислоти, але не обмежуючись ними.

Коли іони міді, які постачаються з таких водорозчинних сполук міді, осідають, як забруднювачі, у формі сульфату міді, оксиду міді і такого іншого, може бути бажаним додавати комплексоутворюючий агент, який пригнічує осадження іонів міді, таким чином, стабілізуючи їх у вигляді мідного комплексу в розчині.

У деяких варіантах втілення сполуки міді додають у вигляді комплексної солі міді, такої, як $K_3Cu(CN)_4$ або $Cu-EDTA$, етилендіамін оцтова кислота, яка може бути як така стабільно присутньою в композиції для попередньої обробки, але також є можливим формувати комплекс міді, який може бути стабільно присутнім в композиції для попередньої обробки за рахунок комбінації комплексоутворюючого агента із сполукою, яка, як така, є важкорозчинною. Такі приклади включають комплексну сполуку ціаніду міді, утворену комбінацією $CuCN$ та KCN або комбінацією $CuSCN$ та $KSCN$ або KCN , і комплексну сполуку $Cu-EDTA$, утворену комбінацією $CuSO_4$ та $EDTA \cdot 2Na$.

Щодо комплексоутворюючого агента, може бути використано сполуку, яка може утворювати з іонами міді комплексну сполуку; такі приклади включають неорганічні сполуки, такі, як ціанідні сполуки і тіоціанатні сполуки, та полікарбонові кислоти, а їхні специфічні приклади включають етилендіамінтетраоцтову кислоту, солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, такі, як дигідрат дигідроетилендіамінтетраацетату динатрію, амінокарбонові кислоти, такі, як нітрилотриоцтова кислота і імінодіоцтова кислота, оксикарбонові кислоти, такі, як лимонна кислота і винна кислота, янтарну кислоту, щавлеву кислоту, етилендіамінтетраметиленфосфонову кислоту та гліцин.

У деяких варіантах втілення до таких композицій для попередньої обробки мідь включають в кількості від 1 до 1500, такий як від 1 до 500 або, в деяких випадках, від 1 до 50 ч./млн. сукупної кількості міді (виміряної в перерахунку на елементарну мідь) у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в даній композиції.

У деяких варіантах втілення композиція для попередньої обробки включає також смолянисте зв'язуюче. Перелік придатних смол включає продукти реакції одного або більше алканоламінів і матеріалу з епоксифункціями, який містить, щонайменше, дві епоксигрупи, такі, як описані в Патенті США № 5653823. В деяких випадках такі смоли містять бета-гідроксискладноєфірні, імідні або сульфідні функціональні групи, включені при використанні диметилпропіонової кислоти, фталіміду або меркаптогліцерину, як додаткові реагенти, при приготуванні смоли. Як альтернатива продуктом реакції є продукт реакції дигліциділового ефіру бісфенолу А, диметилпропіонової кислоти та діетаноламіну в молярному співвідношенні (від 0,6 до 5,0):(від 0,05 до 5,5):1. Серед інших смолянистих зв'язуючих можна назвати водорозчинні поліакрилові кислоти, які диспергують у воді, як це описано в Патентах США №№ 3912548 і 5328525; фенолоформальдегідні смоли, як це описано в Патенті США № 5662746; водорозчинні поліаміди, такі, як розкриті в WO 95/33869; співполімери малеїнової або акрилової кислоти з простим аліловим ефіром, як описано в заявці на патент Канади 2087352; та водорозчинні і дисперговані смоли, які включають епоксидні смоли, амінопласти, фенолоформальдегідні смоли, таніни та полівінілфеноли, як обговорювалося в Патенті США № 5449415.

У цих варіантах втілення даного винаходу смолянисте зв'язуюче часто є присутнім в композиції для попередньої обробки в кількості від 0,005 до 30 мас. %, наприклад від 0,5 до 3 мас. % у відношенні до загальної маси інгредієнтів в композиції.

У інших варіантах втілення, проте, композиція для попередньої обробки є, власне кажучи, вільною або, в деяких випадках, повністю вільною від будь-якого смолянистого зв'язуючого. Термін "власне кажучи, вільний", як він використовується тут, коли він використовується у відношенні до відсутнього смолянистого зв'язуючого в композиції для попередньої обробки, означає, що будь-яке смолянисте зв'язуюче присутнє в композиції для попередньої обробки в кількості меншій, ніж 0,005 мас. %. Термін "повністю вільний", як він використовується тут, означає, що в композиції для попередньої обробки смолянистого зв'язуючого немає зовсім.

Композиція для попередньої обробки може необов'язково містити інші матеріали, такі, як неіоногенні поверхнево-активні агенти і допоміжні засоби, які зазвичай використовуються в практиці попередньої обробки. У водному середовищі можуть бути присутніми органічні розчинники, які диспергують у воді, наприклад, спирти, які мають, приблизно, до 8 атомів вуглецю, такі, як метанол, ізопропанол, тощо; або прості гліколеві ефіри, такі, як прості моноалкілові ефіри етилгліколю, діетилгліколю або пропіленгліколю, тощо. Дисперговані у воді органічні розчинники, якщо вони присутні, зазвичай використовуються в кількостях, приблизно, до 10 об. % у відношенні до загального об'єму водного середовища.

Інші необов'язкові матеріали включають поверхнево-активні агенти, які функціонують, як піногасники або агенти, які змочують субстрат. Можуть використовуватися аніоногенні, катіоногенні, амфотерні та/або неіоногенні поверхнево-активні агенти. Поверхнево-активні агенти, які гасять піну, часто присутні у кількостях до 1 %, наприклад, до 0,1 об. %, а змочуючі агенти зазвичай присутні у кількостях до 2 %, наприклад, до 0,5 об. % у відношенні до загального об'єму середовища.

У деяких варіантах втілення композиція для попередньої обробки включає, також, силан, такий, як, наприклад, силановий агент, який містить зв'язуючу аміногрупу, його гідролізат або його полімер, як це описано в публікації заявки на Патент США № 2004/0163736 A1 на [0025] до [0031], процитована частина якої включена до даного опису як посилання. У інших варіантах втілення даного винаходу, проте, композиція для попередньої обробки є, власне кажучи, вільною або, в деяких випадках, повністю вільною від будь-якого силанового зв'язуючого агента, такого, що містить аміногрупу. Термін "власне кажучи, вільна", як він використовується тут, коли він застосовується стосовно відсутнього силанового зв'язуючого агента, який містить аміногрупу, в

композиції для попередньої обробки, означає, що будь-який силановий зв'язуючий агент, який містить аміногрупу, його гідролізат або його полімер, який присутній в композиції для попередньої обробки, є присутнім в кількості меншій, ніж 5 ч./млн. Термін "повністю вільний", як він використовується тут, означає, що в композиції для попередньої обробки силанового зв'язуючого агента, який містить аміногрупу, його гідролізату або його полімеру немає зовсім.

У деяких варіантах втілення композиція для попередньої обробки включає, також, прискорювач реакції, такий, як нітрит-іони, сполуки, які містять нітрогрупу, сульфат гідроксиламіну, персульфат-іони, сульфат-іони, гіпосульфат-іони, пероксиди, іони заліза (III), залізові сполуки лимонної кислоти, бромат-іони, перхлорат-іони, хлорат-іони, хлорит-іони, а також аскорбінову кислоту, лимонну кислоту, винну кислоту, малонову кислоту, янтарну кислоту та їхні солі. Специфічні приклади придатних матеріалів та їхні кількості описані в публікації заявки на Патент США № 2004/0163736 A1 на [0032] до [0041], процитована частина якої включена до даного опису як посилання.

У деяких варіантах втілення композиція для попередньої обробки включає, також, джерело фосфат-іонів. У інших варіантах втілення, проте, композиція для попередньої обробки є, власне кажучи, або, в деяких випадках, повністю вільною від фосфат-іонів. Термін "власне кажучи, вільна", як він використовується тут, коли він використовується у відношенні до відсутніх фосфат-іонів в композиції для попередньої обробки, означає, що фосфат-іони не є присутніми в композиції у таких кількостях, за яких фосфат-іони не створюють навантаження на навколишнє середовище. Тобто, фосфат-іони, власне кажучи, не використовуються, і утворення шламу, такого, як фосфат заліза і фосфат цинку, який формується у разі використання агента для обробки, який має за основу фосфат цинку, виключається.

У деяких варіантах втілення щільність плівки залишку композиції покриття попередньої обробки, загалом, приймає значення в діапазоні від 1 до 1000 міліграм на квадратний метр (мг/м^2), такі, як від 10 до 400 мг/м^2 . Товщина покриття попередньої обробки може коливатися, але, загалом, складає менше ніж 1 $\mu\text{м}$, в деяких випадках вона складає від 1 до 500 нм, а, в інших випадках, вона складає від 10 до 300 нм.

Після контакту з композицією для попередньої обробки основа може бути промита водою і безпосередньо покрита, тобто без стадії фосфатування, як це зазвичай відбувається в даній галузі техніки. Таке покриття може бути зроблене негайно або після періоду висушування за умов звичайної або підвищеної температури.

Як вказано, в способах запропонованих даним винаходом після того, як основа піддана контакту з композицією для попередньої обробки, вона потім піддається контакту з композицією, яка включає (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію. У деяких варіантах втілення такий контакт передбачає стадію нанесення покриття методом електроосадження, під час якої електроосаджувану композицію, осаджують на металеву основу за допомогою електроосадження.

В процесі електроосадження металеву основу, яка піддається обробці, і яка відіграє роль електрода, та електропровідний протиелектрод вводять в контакт з іонною електроосаджуваною композицією. При пропусканні електричного струму між електродом і протиелектродом, в той час, як вони знаходяться у контакті з електроосаджуваною композицією, на металевій основі, власне кажучи, безперервно, осідає прилегла плівка електроосаджуваної композиції.

Електроосадження зазвичай виконують за сталої напруги в діапазоні від 1 вольт до декількох тисяч вольт, зазвичай між 50 і 500 В. Щільність струму складає зазвичай від 1,0 до 15 ампер на квадратний фут (від 10,8 до 161,5 А/м^2) і має тенденцію швидко знижуватися під час процесу електроосадження, указуючи на формування безперервної самоізолюючої плівки.

Електроосаджувана композиція, яка використовується в деяких варіантах втілення даного винаходу, часто містить смолянисту фазу, яка диспергує у водному середовищі, де смоляниста фаза включає: (a) електроосаджувану іоногенну смолу, яка містить активні водневі групи та (b) затвердіваючий агент, який має функціональні групи, реакційноздатні у відношенні до активних водневих груп (a).

У деяких варіантах втілення електроосаджувана композиція, які використовуються в деяких варіантах втілення даного "винаходу" містять як основний полімер, який утворює плівку, іоногенну, часто катіоногенну, електроосаджувану смолу, яка містить активний водень. Є відомими і можуть використовуватися в даному винаході широкий перелік електроосаджуваних смол, які утворюють плівку, якщо дані полімери є такими, що "диспергують у воді", тобто адаптованими до того, щоб бути солубілізованими, диспергованими або емульгованими у воді. Полімер, здатний диспергувати у воді, за природою, є іоногенним, тобто даний полімер містить аніоногенні функціональні групи, щоб забезпечувати негативний заряд, або, як це часто має місце, катіоногенні функціональні групи, щоб забезпечувати позитивний заряд.

Прикладами смол, які утворюють плівки, придатних для використання в електроосаджуваних аніоногенних композиціях, є розчинні в основах полімери, які містять карбонові кислоти, такі, як продукти реакції або аддукти висихаючих олій або напіввисихаючих складних ефірів жирних кислот з дикарбоновими кислотами або ангітридами; і продукти реакції складних ефірів жирних кислот, ненасичених кислот або ангітридів і будь-яких додаткових ненасичених модифікуючих матеріалів, які реагують, крім того, з поліолами. Придатними також є, щонайменше, частково нейтралізовані співполімери гідроксиалкілових складних ефірів ненасичених карбонових кислот, ненасиченої карбонової кислоти і, щонайменше, одного іншого ненасиченого за етиленовим типом мономера. Ще одна придатна електроосаджувана смола, яка утворює плівки, містить алкід-амінопластове зв'язуюче, тобто зв'язуюче, яке містить алкідну смолу та аміно-альдегідну смолу. Склад ще однієї аніоногенної електроосаджуваної смоли включає змішані ефіри смолоподібних поліолів. Даний склад детально описаний в Патенті США № 3749657 в колонці 9, рядки з 1 по 75, та в колонці 10, рядки з 1 по 13, процитована частина якого включена до даного опису як посилання. Також можуть бути використані інші полімери з кислотними функціями, такі, як фосфатовані поліепоксиди або фосфатовані акрилові полімери, як це добре відомо фахівцям в даній галузі.

Як згадано вище, часто є бажаним, щоб електроосаджувана іоногенна смола, яка містить активний водень,

була катіоногенною і здатною до осадження на катоді. Перелік прикладів таких катіоногенних смол, які утворюють плівку, включає ті, які містять сольову аміногрупу смоли, такі, як розчинні в кислотах продукти реакції поліепоксидів та первинних або вторинних амінів, такі, як ті, що описані в Патентах США №№ 3663389, 3984299, 3947338 і 3947339. Часто дані смоли, які містять сольову аміногрупу, використовуються у поєднанні з агентами тверднення, які містять блоковані ізоціанатні групи. Ізоціанат може бути блокований повністю, як описано в Патенті США № 3984299, або ізоціанат може бути частково блокованим і таким, що прореагував з основою смоли, як описано в Патенті США № 3947338. Також як смола, яка утворює плівку, можуть використовуватися однокомпонентні композиції, як це описано в Патенті США № 4134866 і DE-OS № 2707405. Крім продуктів реакції епоксисполук з амінами, смоли, які утворюють плівку, також можуть бути вибрані з катіоногенних акрилових смол, таких, як ті, що описані в Патентах США №№ 3455806 і 3928157.

Крім тих смол, які містять сольову аміногрупу, також можуть використовуватися смоли, які містять четвертинну амонієву сольову групу. Прикладами таких смол можуть бути ті, які утворюються внаслідок реакції органічних поліепоксидів з солями третинних амінів. Такі смоли описані в Патентах США №№ 3962165, 3975346 і 4001101. Прикладами інших катіоногенних смол є ті, які містять третинну сульфонієву сольову групу смоли і які містять четвертинну фосфонієву сольову групу смоли, такі, як ті, що були описані в Патентах США №№ 3793278 і 3984922, відповідно. Також можуть використовуватися смоли, які утворюють плівку, які затвердівають за допомогою переетерифікації, такі, як ті, що були описані в Європейській заявці № 124 63. Крім того, можуть використовуватися катіоногенні композиції, приготовані з основ Маніха, такі, як це описано в Патенті США № 4134932.

У деяких варіантах втілення смоли, присутні в електроосаджуваній композиції, є позитивно зарядженими смолами, які містять первинні та/або вторинні аміногрупи. Такі смоли описані в Патентах США №№ 3663389, 3947339 і 4116900. У Патенті США № 3947339 полікетимінове похідне поліаміну, такого, як діетилентриамін або триетилентетраамін, реагує з поліепоксидом. Коли продукт реакції нейтралізують кислотою і диспергують у воді, генеруються вільні первинні аміногрупи. Еквівалентні продукти також утворюються, коли поліепоксиди реагують з надлишком поліамінів, таких, як діетилентриамін і триетилентетраамін, і надлишок поліаміну видаляють з реакційної суміші у вакуумі. Такі продукти описані в Патентах США №№ 3663389 і 4116900.

У деяких варіантах втілення, описана вище електроосаджувана іоногенна смола, яка містить активний водень, присутня в електроосаджуваній композиції, в кількості від 1 до 60 мас. %, такий, як від 5 до 25 мас. % у відношенні до загальної маси розчину для електроосадження.

Як було вказано, смоляниста фаза електроосаджуваної композиції, часто включає, крім того, тверднучий агент, адаптований до того, щоб реагувати з активними водневими групами іоногенних електроосаджуваних смол, щойно вище описаних. Наприклад, тверднучі агенти на основі як блокованих органічних поліізоціанатів, так і амінопластів є придатними для використання в даному винаході, хоча блоковані ізоціанати часто є тут більш бажаними для катодного електроосадження.

Смоли амінопластів, які часто є більш бажаними тверднучими агентами для аніонного електроосадження, є продуктами конденсації амінів або амідів з альдегідами. Прикладами придатних амінів або амідів є меламін, бензогуанамін, сечовина та подібні до них сполуки. Взагалі, найбільш вживаним альдегідом є формальдегід, хоча продукти можуть бути отримані з інших альдегідів, таких, як ацетальдегід або фурфурол. Продукти конденсації містять метилольні групи або подібні алкілільні групи залежно від того, який конкретно альдегід використовується. Дані метилільні групи часто піддають етерифікуванню реакцією із спиртом. Різні спирти, які тут використовуються, включають одноатомні спирти, які містять від 1 до 4 атомів вуглецю, такі, як метанол, етанол, ізопропанол і н-бутанол, причому використання метанолу є більш бажаним.

Амінопластові агенти тверднення часто використовуються у поєднанні з електроосаджуваною аніоногенною смолою, яка містить активний водень, в кількостях, які знаходяться в діапазоні від 5 до 60 мас. %, такому, як від 20 до 40 мас. %, причому процентний вміст відноситься до сукупної маси твердих частинок електроосаджуваної смоли композиції.

Як було вказано, тверднучі агенти, які використовуються при катодному електроосадженні, часто є блокованими органічними поліізоціанатами. Поліізоціанати можуть бути повністю блокованими, як описано в Патенті США № 3984299 в колонці 1, рядки з 1 по 68, колонці 2 і колонці 3, рядки з 1 по 15, або частково блокованими і такими, які прореагували з полімерною основою, як описано в Патенті США № 3947338 в колонці 2, рядки з 65 по 68, колонці 3 і колонці 4, рядки з 1 по 30, процитовані частини обох з них включені до опису як посилання. Під терміном "блоковані" слід розуміти, що ізоціанатні групи прореагували із сполукою таким чином, що блоковані ізоціанатні групи продукту є стабільними у відношенні до активного водню за звичайної температури, але реакційноздатними у відношенні до активного водню в полімері, який утворює плівку, за підвищених температур, зазвичай між 90 °C і 200 °C.

Перелік придатних поліізоціанатів включає ароматичні і аліфатичні поліізоціанати, включаючи циклоаліфатичні поліізоціанати, а репрезентативні приклади включають дифенілметан-4,4'-діізоціанат (MDI), 2,4- або 2,6-толуолдіізоціанат (TDI), включаючи їхні суміші, п-фенілендіізоціанат, тетраметилен- та гексаметилендіізоціанати, дициклогексилметан-4,4'-діізоціанат, ізофорондіізоціанат, суміші фенілметан-4,4'-діізоціанату та поліметиленполіфенілізоціанату. Можуть використовуватися вищі поліізоціанати, такі, як триізоціанати. Приклад міг би включати трифенілметан-4,4',4"- триізоціанат. Можуть також використовуватися ізоціанатні форполімери з поліолами, такими, як неопентилгліколем і триметилпропаном, і з полімерними поліолами, такими, як полікапролактондіоли та -тріоли (еквівалентне відношення NCO/OH більше, ніж 1).

Поліізоціанатні тверднучі агенти часто використовуються у поєднанні з електроосаджуваною катіоногенною смолою, яка містить активний водень, в кількостях, що знаходяться в діапазоні від 5 до 60 мас. %, такому, як від 20 до 50 мас. %, причому процентний вміст відноситься до сукупної маси твердих частинок смоли електроосаджуваної композиції.

Як було вказано раніше, в способах запропонованих даним винаходом композиція покриття, така, як

електроосаджувана композиція, включає також джерело ітрію. У деяких варіантах втілення ітрію присутній в таких композиціях в кількості від 10 до 10000 ч./млн., таких, як не більше, ніж 5000 ч./млн. і, в деяких випадках, не більше, ніж 1000 ч./млн. сукупної кількості ітрію (який визначається як елементарний ітрій) у відношенні до сукупної маси інгредієнтів в композиції.

Джерелом ітрію можуть служити як розчинні, так і нерозчинні сполуки ітрію. Прикладами джерел ітрію, придатних для використання у вільних від свинцю електроосаджуваних композиціях покриття, є розчинні органічні і неорганічні солі ітрію, такі, як ацетат ітрію, хлорид ітрію, форміат ітрію, карбонат ітрію, сульфамат ітрію, лактат ітрію і нітрат ітрію. Коли ітрій повинен бути доданий у ванну для електроосадження у вигляді водного розчину, більш бажаними джерелом ітрію є нітрат ітрію, легкодосяжна сполука ітрію. Іншими сполуками ітрію, придатними для використання в даному винаході, є органічні і неорганічні сполуки ітрію, такі, як оксид ітрію, бромід ітрію, гідроксид ітрію, молібдат ітрію, сульфат ітрію, силікат ітрію та оксалат ітрію. Можуть також використовуватися ітріюорганічні комплекси та металічний ітрій. Коли ітрій повинен бути введений у ванну для електроосадження, як компонент пігментної пасти, більш бажаними джерелом ітрію може бути оксид ітрію.

Електроосаджувані композиції, описані тут, перебувають у формі водної дисперсії. Вважають, що термін "дисперсія" позначає двофазну прозору, напівпрозору або непрозору смолянисту систему, в якій смола знаходиться в дисперсній фазі, а вода знаходиться в дисперсійному середовищі. Середній розмір частинок смолянистої фази складає, загалом, менше ніж 1,0 μ m, зазвичай, менше ніж 0,5 μ m, часто - менше ніж 0,15 μ m.

Концентрація смолянистої фази у водному середовищі складає часто, щонайменше, 1 мас. %, наприклад від 2 до 60 мас. % у відношенні до сукупної маси водної дисперсії. Коли такі композиції існують у формі концентратів смол, вони, загалом, мають вміст твердих частинок смоли від 20 до 60 мас. % у відношенні до маси водної дисперсії.

Електроосаджувані композиції, описані тут, зазвичай подаються, як два компоненти: (1) сировина чистої смоли, яка включає, загалом, електроосаджувану іоногенну смолу, яка містить активний водень, тобто, основний полімер, який створює плівку, тверднучий агент і будь-які додаткові незабарвлені компоненти, які диспергують у воді; і (2) пігментна паста, яка, загалом, включає один або більше пігментів, подрібнену смолу, яка диспергує у воді, і яка може бути тією ж або відрізнитися від основного полімеру, який створює плівку, і, необов'язково, добавки, такі, як змочуючі або диспергуючі допоміжні речовини. Компоненти (1) і (2) ванни для електроосадження диспергують у водному середовищі, яке включає воду і, зазвичай, коалесцюючі розчинники.

Існують різні способи, за допомогою яких сполуки ітрію можуть бути включеними до електроосаджуваної композиції. Розчинні сполуки ітрію можуть бути додані "в чистому вигляді", тобто, додані безпосередньо у ванну без попереднього змішування або реагування з іншими компонентами. Як альтернатива розчинні сполуки ітрію можуть бути додані до заздалегідь диспергованої сировини чистої смоли, яка може включати іоногенну смолу, тверднучий агент та/або інший незабарвлений компонент. У деяких варіантах втілення розчинні сполуки ітрію додають у ванну для електроосадження "в чистому вигляді". З іншого боку, нерозчинні сполуки ітрію та/або ітрієві пігменти часто заздалегідь змішують з компонентом пігментної пасти до введення пасти у ванну для електроосадження.

У деяких варіантах втілення електроосаджувані композиції, описані тут, містять ітрій, як єдиний неорганічний компонент, який інгібує корозію. У інших варіантах втілення, проте, ітрій додають разом з іншими неорганічними або органічними компонентами, які інгібують корозію, такими, як кальцій, вісмут або поліфеноли, такі, як функціональні полімери фенолів. У деяких варіантах втілення, проте, такі електроосаджувані композиції, є, власне кажучи, вільними або повністю вільними від свинцю. Термін "власне кажучи, вільний", як він використовується тут, коли він застосовується стосовно відсутнього свинцю у композиції покриття, яка містить ітрій, означає, що свинець не присутній в композиції в такій кількості, щоб він міг спричинити навантаження на навколишнє середовище.

У деяких варіантах втілення електроосаджувана композиція, має вміст твердих частинок смоли в межах діапазону від 5 до 25 мас. % у відношенні до сукупної маси композиції.

Як згадано вище, крім води водне середовище може містити коалесцюючий розчинник. Перелік корисних коалесцюючих розчинників включає, наприклад, вуглеводні, спирти, складні ефіри, прості ефіри і кетон. Більш бажаними коалесцюючими розчинниками часто є спирти, поліюли та кетон. Характерні коалесцюючі розчинники включають ізопропанол, бутанол, 2-етилгексанол, ізофорон, 2-метоксипентанон, етилен- і пропіленгліколи та моноетиловий, монобутиловий і моногексильовий прості ефіри етилгліколю. Кількість коалесцюючого розчинника складає, загалом, від 0,01 до 25 %, зокрема, від 0,05 до 5 мас. % у відношенні до сукупної маси водного середовища.

Крім того, до електроосаджуваної композиції, може бути включено забарвлююча речовина і, якщо потрібно, різні добавки, такі, як поверхнево-активні речовини, змочуючі агенти або каталізатор. Термін "забарвлююча речовина", як він використовується тут, позначає будь-яку речовину, яка надає композиції забарвлення та/або іншу непрозорість та/або інший візуальний ефект. Забарвлююча речовина може бути додана до покриття в будь-якій відповідній формі, такій, як дискретні частинки, дисперсії, розчини та/або пластівці. Можна використовувати одну забарвлюючу речовину або суміш двох або більше забарвлюючих речовин.

Приклади забарвлюючих речовин включають пігменти, барвники і засоби відтінків, такі, як ті, які використовуються в промисловості барвників та/або внесені до списку Асоціації Виробників Сухих Фарб (Dry Color Manufacturers Association, DCMA), а також композицій для створення спеціальних ефектів. Забарвлюючі речовини можуть включати, наприклад, тонко подрібнений порошок твердих матеріалів, які є нерозчинними, але змочуваними в умовах використання. Забарвлюючі речовини можуть бути органічними або неорганічними і можуть бути агломерованими або неагломерованими. Забарвлюючі речовини можуть бути введені за допомогою подрібнених носіїв, таких, як акриловий подрібнений носій, використання яких відоме фахівцям в даній галузі.

Перелік прикладів пігментів та/або пігментних композицій включає карбазол-диоксазиновий сирий пігмент (carbazole dioxazine crude pigment), азо-, моноазо-, дисазо-, нафтол AS, сольового типу (лаки), бензimidазолові,

конденсовані, металокомплексні, ізоіндолінонові, ізоіндолінонові та поліциклічні фталоціанінові, хінакридонові, перилінові, перинонові, дикетопіролопірольні, тіоіндігоїдні, антрахінонові, індатронові, антрапирімідинові, флавантронові, пірантронові, антантронові, диоксазинові, триарилкарбонієві, хінофталонові пігменти, дикетопіролопіроловий червоний («DPPBO red»), діоксид титану, газову сажу та їхні суміші, але не обмежується названими. Терміни "пігмент" та "забарвлений наповнювач" можуть використовуватися як взаємозамінні.

Перелік прикладів барвників включає ті з них, які є барвниками на водній основі або на основі розчинника, зокрема такі, як фтало-зелений або -синій (phthalo green or blue), оксид заліза, ванадат вісмуту, антрахінон, перилен, алюміній та хінакридон, але не обмежується названими.

Перелік прикладів засобів, для надання відтінків включає пігменти, які диспергують в носіях на водній основі або носіях, які змішуються з водою, таких, як AQUA-CHEM 896, комерційно доступний від Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS і MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, комерційно доступні від Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc., але не обмежується ними.

Як зазначено вище, забарвлююча речовина може знаходитися у формі дисперсії, включаючи дисперсії наночастинок, але не обмежуючись ними. Дисперсії наночастинок можуть включати одну або більше з сильнодиспергованих забарвлюючих речовин у формі наночастинок та/або частинок забарвлюючої речовини, які надають бажаного видимого забарвлення та/або непрозорості та/або візуального ефекту. Дисперсії наночастинок можуть включати забарвлюючі речовини, такі, як пігменти або барвники, які мають розмір частинок менший, ніж 150 нм, наприклад, менший, ніж 70 нм або менший, ніж 30 нм. Наночастки можуть бути отримані подрібненням готових органічних або неорганічних пігментів за допомогою середовища подрібнення, яке має розмір частинок менший, ніж 0,5 мм. Приклади дисперсій наночастинок та способів їхнього виготовлення приведені в Патенті США № 6875800 B2, який включений до даного опису як посилання. Дисперсії наночастинок можуть бути також отримані кристалізацією, осадженням, газофазною конденсацією та хімічним зносом (attrition) (тобто, частковим розчиненням). Щоб мінімізувати повторну агломерацію наночастинок в межах покриття, може бути використана дисперсія покритих смолою наночастинок. Вираз "дисперсія покритих смолою наночастинок", як він використовується тут, відноситься до безперервної фази, в якій диспергують дискретні "складні (композитні) мікрочастки", які включають наночастку і смолянисте покриття на наночастці. Приклади дисперсій покритих смолою наночастинок та способи їхнього отримання вказані в публікації Заявки на Патент США 2005-0287348 Аї, поданій 24 червня 2004 р., Попередній Заявці США № 60/482167, поданій 24 червня 2003 р. і Заявці на Патент США з серійним № 11/337062, поданій 20 січня 2006 р., які також включені до даного опису як посилання.

Перелік прикладів композицій із спеціальними ефектами, які можуть використовуватися, включає пігменти та/або композиції, які надають один або більше ефектів зовнішнього вигляду, таких, як відбиваюча здатність, перламутровий ефект, металевий блиск, фосфоресценція, флуоресценція, фотохромія, fotocутливість, термохромія, гоніохромія та/або зміна забарвлення. Композиції з додатковими спеціальними ефектами можуть забезпечувати інші помітні властивості, такі як непрозорість або текстура. У деяких варіантах втілення композиції із спеціальними ефектами можуть мати візуальний ефект зсуву забарвлення, який проявляється таким чином, що забарвлення покриття змінюється, коли покриття розглядають під різними кутами. Приклади композицій з ефектами кольору приведені в Патенті США № 6894086, включеним до даного опису як посилання. Композиції з додатковими ефектами кольору можуть включати прозору сляду та/або синтетичну сляду з покриттям, оксид кремнію з покриттям, оксид алюмінію з покриттям, прозорий рідкокристалічний пігмент, рідкокристалічне покриття та/або будь-яку композицію, в якій інтерференція є наслідком різниці показників заломлення в межах матеріалу, а не наслідком різниці показників заломлення між поверхнею матеріалу і повітрям.

У деяких варіантах втілення, коли використовується пігмент, відношення пігменту до смоли знаходиться в межах діапазону від 0,02 до 1:1. Інші добавки, згадані вище, часто присутні в кількостях від 0,01 до 3 мас. % у відношенні до маси твердих частинок смоли.

Після електроосадження покриття часто нагрівають, щоб відбулось затвердіння осадженої композиції. Операцію нагрівання або затвердіння часто виконують за температури в діапазоні від 120 до 250 °C, наприклад від 120 до 190 °C протягом періоду часу, в діапазоні від 10 до 60 хвилин. У деяких варіантах втілення товщина отриманої плівки складає від 10 до 50 мкм.

Як витікає із попередньому опису, даний винахід спрямований, також, на створення способів нанесення покриття на металеві основи, які передбачають: (а) контакт, щонайменше, частини металевої основи з композицією для попередньої обробки, яка містить (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи; та (ii) джерело міді; і, потім, (b) нанесення покриття методом електроосадження, щонайменше, на частину металевої основи за допомогою твердої композиції покриття для електроосадження, яка містить (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію.

Крім того, як буде оцінено, даний винахід відноситься також до металевих основ з нанесеним покриттям, які включають: (а) покриття попередньої обробки, сформоване з композиції для попередньої обробки, яка містить (i) джерело металу IIIВ групи та/або металу IVВ групи та (ii) джерело міді; і (b) покриття, нанесене, щонайменше, на частину покриття попередньої обробки, яке сформоване з композиції, яка містить (i) смолу, яка утворює плівку та (ii) джерело ітрію.

Наступні приклади, які не слід розглядати як такі, що обмежують даний винахід щодо їхніх деталей, є такими, які саме ілюструють даний винахід. Всі частини і відсотки в прикладах, так само, як і всюди в описі, є масовими, якщо не вказано іншого.

Приклад 1

Чотири панелі з холоднокатаної сталі (cold rolled steel, CRS) були очищені кропленням розчином-Chemklean 490MX, лужним очищаючим засобом, доступним від PPG Industries, протягом 2 хвилин при 120 °F (49 °C). Після лужного очищення панелі були ретельно промиті деіонізованою водою. Потім дві з цих панелей були висушені обдуванням теплим повітрям. Інші дві панелі занурювали в цирконієвий розчин для попередньої обробки на одну хвилину за температури навколишнього середовища. Цирконієвий розчин для попередньої обробки був

приготований розбавленням гексафторцирконієвої кислоти водою до концентрації цирконію 17 5 ч./млн. (з розрахунку на цирконій) і корегуванням рН до 4,5 за допомогою розбавленого аміаку. Після попередньої обробки в цирконієвому розчині для попередньої обробки панелі були ретельно промиті деіонізованою водою і потім висушені обдуванням теплим повітрям. Одну тільки очищену панель і одну панель, заздалегідь оброблену цирконієм, потім покривали за допомогою ED 6100H, покриття для катодного електроосадження, доступного від PPG Industries, яке не містить ітрію. Була приготована ванна для покриття ED 6100H і проведено покриття відповідно до інструкцій виробника. Так само за допомогою ED 6100H були покриті дві інші панелі, але в цьому випадку 200 ч./млн. розчинного ітрію як солі сульфамінової кислоти, були додані у ванну з ED 6100H. Обидва набори панелей були піддані затвердінню відповідно до специфікацій виробника.

Після затвердіння панелі були протестовані на адгезію покриття, використовуючи прилад, відомий під назвою - пневматичний прилад для випробування адгезії розтягуванням (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument або PATTI®), створений Elcometer. Прилад визначає величину сили (у фунт/кв. дюйм), необхідну, щоб викликати розривання адгезії. Випробування проводять таким чином: 1) приклеюють алюмінієвий "стержень" до покритої поверхні; 2) чекають 24 години для затвердіння клею; 3) прикладають напругу розтягування до моменту спостереження розривання адгезії; 4) записують тиск, який необхідний, щоб викликати розривання (тиск розривання). Після цього першого випробування адгезії покриті панелі були піддані дії конденсаційної вологи протягом 16 годин при 140 °F (60 °C). Потім випробування PATTI було проведене на підданих дії вологи панелях. Результати адгезії до і після дії вологи зведені в Таблиці I нижче.

Таблиця

Попередня обробка	Ітрію в покритті, отриманому електроосадженням	Середній тиск розриву за PATTI, фунт/кв. дюйм (кПа)	
		До дії вологи	Після дії вологи
Тільки очищення	0 ч./млн.	1152 (7953)	669 (4618)
Тільки очищення	200 ч./млн.	1286 (8878)	1012 (6986)
Очищення + попередня обробка Zr	0 ч./млн.	1301 (8981)	922 (6365)
Очищення + попередня обробка Zr	200 ч./млн.	1196 (8256)	294 (2030)

Приклад 2

Чотири панелі з холоднокатаної сталі (cold rolled steel, CRS) були очищені кропленням розчином Chemkleen 4 90MX протягом 2 хвилин при 120 °F (49 °C). Після лужного очищення панелі були ретельно промиті деіонізованою водою. Дві з цих панелей занурювали в цирконієвий розчин для попередньої обробки на дві хвилини при 120 °F (49 °C). Цирконієвий розчин для попередньої обробки був приготований розбавленням гексафторцирконієвої кислоти водою до концентрації цирконію 175 ч./млн. (з розрахунку на цирконій) і корегуванням рН до 4,5 за допомогою розбавленого аміаку. Дві інші панелі занурювали в цирконієвий розчин для попередньої обробки за умов концентрації, температури і часу, ідентичних до перших двох панелей, за винятком того, що цирконієвий розчин для попередньої обробки містив 25 ч./млн. міді, доданих як дигідрат хлориду міді (II). Після попередньої обробки в цирконієвому розчині для попередньої обробки всі панелі негайно ретельно промивали деіонізованою водою і потім висушували обдуванням теплим повітрям. Потім панелі піддавали нанесенню покриття методом електроосадження за допомогою Powercron CX-6000, покриття для катодного електроосадження, яке містить ітрію, доступного від PPG Industries відповідно до інструкцій виробника щодо застосування. Панелі були піддані вищезазначеному випробуванню адгезії за допомогою PATTI, а також випробуванню адгезії методом перехресного штрихування (Crosshatch adhesion test), заснованому на ASTM D3359. Результати випробування методом перехресного штрихування були масштабовані за шкалою від 0 до 10, де 0 указує на повну втрату фарби, а 10 указує на чудову адгезію. Як і в попередньому прикладі, випробування адгезії були виконані як до, так і після дії вологи. Результати представлені в Таблиці II нижче.

Таблиця II

Попередня обробка	Оцінка за методом перехресного штрихування		Середній тиск розривання за PATTI, фунт/кв. дюйм (кПа)	
	До дії вологи	Після дії вологи	До дії вологи	Після дії вологи
На основі Zr; без Cu	10	0	1056 (7290)	109 (752)
На основі Zr з додаванням Cu	10	10	1182 (8159)	729 (5032)

Приклад 3

Холоднокатані панелі були піддані попередній обробці, як в Прикладі 2, причому половина панелей отримала попередню обробку з цирконієм без міді, тоді як інша половина отримала попередню обробку з цирконієм при вмісті міді 20 ч./млн. Панелі висушували розміщенням їх в печі при 275 °F (135 °C) приблизно на п'ять хвилин. Потім панелі піддавали нанесенню покриття методом електроосадження з одним з двох продуктів для катодного електроосадження: ED6280C без ітрію або ED6550G, покриття для електроосадження, яке містить ітрію. Обидва продукти є доступними від PPG Industries. Потім, услід за електроосадженням, панелі покривали за допомогою тришарового автомобільного покриття: покриття (primer) ґрунтовки HP77-8554R, основи (basecoat) EVH 8554R і чистового покриття (clearcoat) TKS-1050AR, всі доступні від PPG Industries. Услід за процесом покриття панелі піддавали випробуванню конденсаційною вологою, при якому панелі піддавали перехресному штрихуванню і

випробовували до і після дії вологи, як деталізовано в прикладі 2, за винятком того, що час дії вологи складав 24 год. Панелі піддавали також випробуванню на вбирання вологи, при якому панелі були піддані перехресному штрихуванню за допомогою розрізів аж до металу через систему покриття при одинадцяти вертикальних і одинадцяти горизонтальних розрізах, розділених відстанню 2 мм, щоб отримати сітку з 100 квадратів, кожен площею 1 мм². Панелі витримували у воді протягом 10 днів при 40 °С. В кінці випробування панелі були піддані оцінці за допомогою підрахунку числа квадратів, які залишилися непошкодженими. Результати представлені в Таблиці III.

Таблиця III

Попередня обробка	Ітрій в покритті, отриманому електроосадженням	Оцінка вбирання вологи за 240 год.	Оцінка за методом перехресного штрихування	
			До дії вологи	Після дії вологи
На основі Zr; без Cu	Немає	99	10	10
На основі Zr; без Cu	Є	0	10	0
На основі Zr з додаванням Cu	Немає	99	10	10
На основі Zr з додаванням Cu	Є	99	10	10

Фахівцями в даній галузі буде оцінено, що у варіантах втілення, описаних вище, можуть бути зроблені зміни, не відступаючи від їх широкої винахідницької концепції. Тому зрозуміло, що даний винахід не обмежений специфічними розкритими варіантами втілення, але призначений охопити модифікації, які знаходяться в межах сутності та обсягу даного винаходу, як визначено у приведеній формулі винаходу.