



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B05D 1/18 (2018.08); B05D 7/14 (2018.08); B05D 7/542 (2018.08); C09D 133/08 (2018.08); C09D 163/00 (2018.08); C09D 175/04 (2018.08); C09D 5/08 (2018.08); C23F 11/173 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016138171, 27.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.02.2015

Дата регистрации:
24.09.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.02.2014 DE 10 2014 203 515.5

(43) Дата публикации заявки: 28.03.2018 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 24.09.2019 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.09.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/054105 (27.02.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/128449 (03.09.2015)

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

(72) Автор(ы):

БРЕМСЕР Вольфганг (DE),
ДРОЛЬ Мартин (DE),
ЗЕЕВАЛЬД Оливер (DE),
НИЗЕН-ВАРКЕНТИН Евгения (DE),
ШАХТЗИК Ларс (DE),
ТРАУТ Мануэль (DE),
ШВАМБ Михаэль (DE),
ВАССЕРФАЛЛЕН Даниель (DE),
ЗОТКЕ Вера (DE),
ФРЕНКЕЛЬ Алиаксандр (DE),
АЙЛИНГХОФФ Рон (DE),
ГЕРОЛЬД Штефани (DE),
ХЕЛЬФАЛЛАХ Навель (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕМЕТАЛЛ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: DE 102013201966 A1, 08.08.2013. EP
616720 A1, 28.09.1994. DE 102011053509 A1,
15.03.2012. RU 2230085 C2, 10.06.2004.

(54) СПОСОБ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СУБСТРАТОВ С НАНЕСЕННЫМ
ПО ЭТОМУ СПОСОБУ ПОКРЫТИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу покрытия металлических поверхностей субстратов с помощью водных композиций в форме дисперсии и/или суспензии, которые содержат по меньшей мере одно стабилизированное связующее средство и один гелеобразователь и с помощью которых на стадии предварительной обработки и/или во время контактирования катионы, извлеченные растворением из металлической поверхности, образуют покрытие на основе ионогенного геля, при котором нанесение покрытия осуществляют

посредством: I) предоставления субстрата с очищенной металлической поверхностью, II) контактирования металлических поверхностей с первой водной композицией в форме дисперсии и/или суспензии и нанесения с ее помощью покрытия, III) при необходимости промывки органического покрытия, IV) при необходимости сушки органического покрытия и V) покрытия по меньшей мере двумя дополнительными композициями для нанесения покрытий перед сушкой и сшивкой всех нанесенных слоев, причем

стабилизированные связующие средства выбраны из группы, состоящей из: неионогенно стабилизированных полиэпоксидных дисперсий, неионогенно стабилизированных полиуретановых дисперсий и ионно стабилизированных полиакрилатных дисперсий, причем стабилизированные связующие средства должны удовлетворять условию, что а) водную смесь из полностью обессоленной воды, от 0,2 до 2% масс. гелеобразователя и от 5 до 20% масс. стабилизированного связующего средства; б) доводят до значения pH от 1 до 7; в) очищенный

субстрат погружают в смесь, в соответствии с б), на 1-15 минут при комнатной температуре и д) проверяют, произошло ли осаждение органического покрытия, составляющего по меньшей мере 1 мкм, причем е) дополнительно проводят проверку без гелеобразователя, путем того, что получают смесь из полностью обессоленной воды и от 5 до 20% масс. подлежащей проверке дисперсии; ф) смесь, полученную в е), также доводят до значения pH от 1 до 7 и г) повторяют описанную в в) и д) проверку. 15 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B05D 7/14 (2006.01)*B05D 1/18* (2006.01)*B05D 3/02* (2006.01)*C09D 5/08* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B05D 1/18 (2018.08); *B05D 7/14* (2018.08); *B05D 7/542* (2018.08); *C09D 133/08* (2018.08); *C09D 163/00* (2018.08); *C09D 175/04* (2018.08); *C09D 5/08* (2018.08); *C23F 11/173* (2018.08)

(21)(22) Application: **2016138171, 27.02.2015**

(24) Effective date for property rights:
27.02.2015

Registration date:
24.09.2019

Priority:

(30) Convention priority:
27.02.2014 DE 10 2014 203 515.5

(43) Application published: **28.03.2018 Bull. № 10**(45) Date of publication: **24.09.2019 Bull. № 27**(85) Commencement of national phase: **27.09.2016**

(86) PCT application:
EP 2015/054105 (27.02.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/128449 (03.09.2015)

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

(72) Inventor(s):

**BREMSEr Wolfgang (DE),
DROLL Martin (DE),
ZEEVALD Oliver (DE),
NIZEN-VARKENTIN Evgeniya (DE),
SHAKHTZIK Lars (DE),
TRAUT Manuel (DE),
SHVAMB Mikhael (DE),
VASSERFALLEN Daniel (DE),
ZOTKE Vera (DE),
FRENKEL Aliaksandr (DE),
AJLINGKHOFF Ron (DE),
GEROLD Shtefani (DE),
KHELFALLAKH Navel (DE)**

(73) Proprietor(s):

SHEMETALL GMBKH (DE)

(54) **METHOD OF COATING METAL SURFACES OF SUBSTRATES COATED WITH SAID METHOD WITH COATING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of coating metal surfaces of substrates using aqueous compositions in the form of a dispersion and/or suspension which contain at least one stabilized binder and one gelling agent and by means of which at the pretreatment and/or contacting step, cations extracted by dissolving from the metal surface form a coating based on ionic gel, wherein the coating is carried out by: I) providing a substrate with a cleaned metal surface, ii) contacting the metal surfaces with the first aqueous composition in the form of a dispersion and/or

suspension and applying thereto a coating, III) if necessary to wash organic coating, iv) if necessary to dry organic coating and V) coating with at least two additional compositions for applying coatings before drying and cross-linking all deposited layers, wherein the stabilized binding agents are selected from a group consisting of: non-ionically stabilized polyepoxy dispersions, non-ionically stabilized polyurethane dispersions and ionically stabilized polyacrylate dispersions, wherein the stabilized binding agents must satisfy the condition that a) an aqueous mixture of completely desalinated water, from 0.2 to 2 wt. % of

gelling agent and from 5 to 20 wt. % of stabilized binder; b) adjusting to pH from 1 to 7; c) the cleaned substrate is immersed into the mixture in accordance with b) for 1–15 minutes at room temperature and d) checking whether organic coating deposition of at least 1 mcm has occurred, wherein e) is additionally tested without a gelling agent, by obtaining a mixture of

completely desalinated water and from 5 to 20 wt. % subject to verification of dispersion; f) mixture obtained in e) is also brought to pH from 1 to 7 and g) repeated as described in c) and d) verification.

EFFECT: disclosed is a method of coating metal surfaces of substrates coated with said method.

16 cl, 1 tbl

R U 2 7 0 1 0 1 9 C 2

R U 2 7 0 1 0 1 9 C 2

Изобретение касается способа покрытия поверхностей, соответствующего покрытия, а также применения изделий с покрытием, нанесенным по этому способу. Существуют многочисленные методы, чтобы получать гомогенные покрытия при помощи способа с окунанием, в частности, на металлических поверхностях. При этом для создания в частности антикоррозионных покрытий, в большинстве случаев состоящих из органической матрицы и/или органических и/или неорганических дополнительных компонентов, предпочтительно используют описанные далее приемы.

Классические способы основываются на использовании реологических свойств примененных композиций для достижения полного покрытия смонтированного обрабатываемого изделия. Хотя посредством непрерывного вращения упомянутого изделия после процесса окунания сгустки покрывающего материала на критичных местах могут быть уменьшены, с помощью данных методов невозможно достичь полностью гомогенного покрытия. Дополнительно в местах с высоким содержанием покрытия во время процессов сушки и/или сшивания возникают дефекты покрытия такие как образование пузырей и кратеров, которые снижают качество всего покрытия.

Способы на основе электрофореза снижают эту проблему, за счет использования электрического тока для осаждения равномерного покрытия при окунании. С помощью этого метода удастся изготовление в значительной мере гомогенных покрытий на металлических обрабатываемых деталях. Осажденные покрытия демонстрируют исключительно хорошую адгезию в мокром состоянии с металлической основой, благодаря чему на последующих стадиях промывки возможно обрабатывать деталь без отслаивания покрытия. Это приводит к тому, что указанные ранее труднодоступные места на обрабатываемой детали освобождаются от избыточного лакирующего раствора, и таким образом, во время процесса сушки не могут возникнуть дефекты покрытия. Эта методика имеет недостатки, заключающиеся в том, что помимо необходимого количества электрической энергии и помимо подходящих резервуаров для окунания, которые приводят к повышению затрат, также возникает так называемое стекание по краям, поскольку электростатические поля у макроскопических краев образуются негомогенно и эти края покрываются неравномерно и, возможно, также не полностью. К тому же, в случае конструкции обрабатываемой детали должны избегать полостей, поскольку в этих местах возникает эффект, сравнимый с феноменом клетки Фарадея. По причине снижения необходимой для осаждения силы электрического поля в таких областях обрабатываемой детали при помощи этого способа может не наноситься никакого или наноситься лишь сильно уменьшенное покрытие (проблема проникающей способности), что приводит к ухудшению качества покрытия.

Дополнительно, эта технология в случае электрического лакирования окунанием (электрофоретического лакирования - нем. ETL), как, например, в случае катодного лакирования окунанием (катафоретическое лакирование - KTL), обладает следующими недостатками: соответствующая ванна для окунания, вместе со всеми электрическими и механическими устройствами от регулирования температуры, электроснабжения и электрической изоляции, перекачивающего устройства и дозирующего устройства и вплоть до утилизации анолитной кислоты, которая образуется при электролитическом нанесении покрытия, и вместе с ультрафильтрацией для рециркуляции лака, а также регулирующими устройствами, сконструирована с очень большими затратами.

Проведение процесса требует очень высоких технических расходов также по причине больших силы тока и количеств энергии, а также при выравнивании электрических параметров по объему ванны и при точном регулировании всех параметров процесса, а также при техническом обслуживании и очистке установки.

Известные способы на основе автофореза базируются на бестоковой концепции, заключающейся в коррозионном протравливании использованной поверхности субстрата, при котором ионы металла выделяются растворением из поверхности, и по причине данной концентрации на металлических ионах на возникающей границе

5 разделения фаз эмульсия коагулирует. Хотя этот способ не имеет выше названных ограничений электролитических способов касательно эффекта клетки Фарадея, необходимо образующиеся в данном процессе покрытия после первой стадии активации закреплять в трудоемком многостадийном способе нанесения покрытия окунанием. Кроме того коррозионное протравливание ведет к неизбежному загрязнению активных

10 зон ионами металлов, которые из этих зон необходимо удалять. К тому же эти методы основываются на химическом процессе осаждения, который не является саморегулирующимся, и при потребности не может быть прерван, как например, при электролитических способах посредством отключения электрического тока. Следовательно, в случае более длительного времени пребывания металлического

15 субстрата в активной зоне является неизбежным образование слишком большой толщины слоя.

Эффективное и экономически выгодное образование гомогенных покрытий в процессе нанесения окунанием для получения из них как можно более сплошных и в основном плоских покрытий при большей толщине, является давно преследуемым желанием.

20 Из документа немецкого патента DE 102014213873 A1 известен способ покрытия субстратов и полученные по этому способу изделия, в случае которого очищенные поверхности субстратов подвергаются контакту и нанесению покрытия с помощью водной композиции в форме дисперсии или/и суспензии, а после сушки органического

25 покрытия может осуществляться нанесение покрытия с помощью такой же или другой композиции для нанесения покрытий перед сушкой или/и обжиганием. Существенный признак этого способа состоит в том, что перед нанесением покрытия с помощью водной композиции в форме дисперсии или/и суспензии субстрат покрывается коллоидальным силикатным золем, включающим катионы многовалентных металлов, или модифицированным силанами или силикатами полимером.

30 Изобретение касается способа покрытия металлических поверхностей субстратов с помощью водных композиций, в дальнейшем также называемых композициями для нанесения покрытий, в форме дисперсии и/или суспензии, которые содержат по меньшей мере одно стабилизированное связующее средство и один гелеобразователь, и с помощью которых на стадии предварительной обработки и/или в процессе

35 контактирования катионы, извлеченные растворением из металлической поверхности, образуют покрытие на основе ионогенного геля, при котором нанесение покрытия осуществляется в результате:

I. предоставления субстрата с очищенной металлической поверхностью,

II. контактирования металлической поверхности с первой водной композицией в

40 форме дисперсии и/или суспензии и нанесения с ее помощью покрытия,

III. при необходимости промывки органического покрытия,

IV. при необходимости сушки органического покрытия и

V. покрытия по меньшей мере одной дополнительной композицией для нанесения покрытий перед сушкой и сшивкой всех нанесенных слоев, причем стабилизированные

45 связующие средства должны удовлетворять условию того, что

- a) водную смесь из полностью обессоленной воды, от 0,2 до 2% масс, гелеобразователя и от 5 до 20% масс. стабилизированного связующего средства;
- b) доводят до значения pH от 1 до 7;

с) очищенный субстрат погружают в смесь, соответствующую б), по меньшей мере на 1 минуту при комнатной температуре и

д) проверяют, произошло ли осаждение органического покрытия, составляющего по меньшей мере 1 мкм, причем

5 е) дополнительно проводят проверку без гелеобразователя, путем того, что получают смесь из полностью обессоленной воды и от 5 до 20% масс. подлежащей проверке дисперсии;

ф) смесь, полученную в пункте е), точно так же доводят до значения рН от 1 до 7 и

г) повторяют описанную под пунктами с) и д) проверку.

10 Неожиданным образом было обнаружено, что субстраты с металлическими поверхностями при обработке водной композицией выбранного согласно изобретению стабилизированного связующего средства и гелеобразователя с помощью катионов, извлеченных растворением из металлической поверхности в процессе контактирования, образуют покрытие на основе ионогенного геля, и что осажденный на субстрате слой

15 ионогенного геля допускает сквозное диффундирование других катионов, извлеченных растворением из металлической поверхности, так что в других ваннах/стадиях для нанесения покрытия может осуществляться нанесение покрытия с помощью дополнительных композиций для нанесения покрытия согласно изобретению.

Предпочтительно выбирают стабилизированные связующие средства, которые

20 удовлетворяют условию того, что

а) водную смесь из полностью обессоленной воды, от 0,3 до 1% масс, гелеобразователя и от 7 до 15% масс. стабилизированного связующего средства;

б) с помощью минеральной кислоты доводят до значения рН от 1,5 до 5;

с) очищенный субстрат погружают в смесь, соответствующую б), на время от 2 до

25 15 минут при комнатной температуре и

д) проверяют, произошло ли осаждение органического покрытия, составляющего по меньшей мере 2 мкм, причем

е) дополнительно проводят проверку без гелеобразователя, путем того, что получают смесь из полностью обессоленной воды и от 7 до 15% масс, подлежащей проверке

30 дисперсии;

ф) смесь, полученную в пункте е), точно так же с помощью минеральной кислоты доводят до значения рН от 1,5 до 5 и

г) повторяют описанную под пунктами с) и д) проверку.

Стабилизированные связующие средства особенно предпочтительно выбирают из

35 группы, состоящей из: неионогенных стабилизированных полиэпоксидных дисперсий, неионогенных стабилизированных полиуретановых дисперсий и ионных стабилизированных полиакрилатных дисперсий.

Предпочтительно водные композиции содержат стабилизированные дисперсии с содержанием твердого вещества от 20 до 90% масс., вязкостью от 100 до 5000 мПа·с,

40 плотностью от 1,0 до 1,2 г/см³ и значением рН в диапазоне от 0,5 до 10 в количестве от 0,01 до 80,0% масс., в пересчете на всю массу полученной в результате смеси, и по меньшей мере один гелеобразователь в количестве от 0,001 до 20,0% масс., в пересчете на всю массу полученной в результате смеси.

Кроме того, особенно предпочтительно водные композиции содержат один или

45 несколько представителей, выбираемых из следующих групп:

а) сшивающий агент, выбираемый из группы, состоящей из силанов, силоксанов, разновидностей фенольных смол или аминов, в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л,

б) комплексные фториды титана и/или циркония в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л,

с) содержание по меньшей мере одного пеногасителя и

d) по меньшей мере одна добавка, выбираемая из группы, состоящей из пигментов, биоцидов, вспомогательных средств для диспергирования, вспомогательных средств для образования пленки, вспомогательных средств для регулирования значения pH, загустителей и средств, способствующих растеканию.

Предпочтительно гелеобразователь содержит или состоит из выбираемых из: а) по меньшей мере одного полисахарида на основе гликогенов, амилоз, амилопектинов, каллоз, агара, альгинов, альгинатов, пектинов, каррагинанов, целлюлоз, хитинов, хитозанов, курдланов, декстранов, фруктанов, коллагенов, желатины, камеди, гуммиарабика, крахмалов, ксантанов, траганта, камеди карайи, камеди тары и глюкоманнанов; б) по меньшей мере одного анионного полиэлектролита природного происхождения на основе полиаминокислот, коллагенов, полипептидов, лигнинов или с) по меньшей мере одного синтетического анионного полиэлектролита на основе полиаминокислот, полиакриловых кислот, сополимеров полиакриловых кислот, сополимеров акриламида, лигнинов, поливинилсульфоновых кислот, поликарбоновых кислот, полифосфорных кислот или полистиролов.

Особенно предпочтительно водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид, выбираемый из таковых со степенью этерификации карбоксильных функциональных групп в диапазоне от 5 до 75%, в пересчете на общее число спиртовых и карбоксильных групп.

Наиболее предпочтительно водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид или по меньшей мере один анионный полиэлектролит, выбираемые из таковых, имеющих молекулярную массу в диапазоне от 500 до 1000000 г/моль⁻¹.

Водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид или по меньшей мере один анионный полиэлектролит, выбираемые из таковых, имеющих степень амидирования карбоксильных функциональных групп в диапазоне от 1 до 50% или степень эпексидирования карбоксильных функциональных групп вплоть до 80%.

Предпочтительно анионные полиэлектролиты модифицированы адгезивными группами, выбираемыми из группы, состоящей из химических групп многофункциональных эпоксидов, изоцианатов, первичных аминов, вторичных аминов, третичных аминов, четвертичных аминов, амидов, имидов, имидазолов, формамидов, продуктов реакции Михаэля, карбодиимидов, карбенов, циклических карбенов, циклокарбонатов, многофункциональных карбоновых кислот, аминокислот, нуклеиновых кислот, метакриламидов, полиакриловых кислот, производных полиакриловой кислоты, поливиниловых спиртов, полифенолов, полиолов, имеющих по меньшей мере один алкильный и/или арильный остаток, капролактама, фосфорных кислот, сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров эпоксидов, сульфокислот, сложных эфиров сульфокислот, винилсульфокислот, винилфосфоновой кислоты, пирокатехина, силанов, а также образованных из них силанолов и/или силоксанов, триазинов, тиазолов, тиазинов, дитиазинов, ацеталей, полуацеталей, хинонов, насыщенных жирных кислот, ненасыщенных жирных кислот, алкидных смол, сложных эфиров, сложных полиэфиров, простых эфиров, гликолей, простых циклических эфиров, простых краун-эфиров, ангидридов, а также ацетилацетона и бета-дикетогрупп, карбонильных групп и гидроксильных групп.

Особенно предпочтительно водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один комплексообразователь для катионов

металлов или один полимер, который комплексообразующе модифицирует металлкатионы.

Наиболее предпочтительно водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один комплексообразователь, выбираемый из
 5 таковых на основе малеиновой кислоты, аллендроновой кислоты, итаконовой кислоты, цитраконовой кислоты или мезаконовой кислоты или ангидридов или сложных полуэфиров этих карбоновых кислот.

Водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один тип катионов, выбираемых из таковых на основе солей с катионным
 10 действием, выбранных из группы, состоящей из меламиновых солей, нитрозосолей, оксониевых солей, аммониевых солей, солей с четвертичными катионами азота, солей производных аммония и солей металлов из серебра (Ag), алюминия (Al), бария (Ba), кальция (Ca), кобальта (Co), меди (Cu), железа (Fe), индия (In), магния (Mg), марганца (Mn), молибдена (Mo), никеля (Ni), свинца (Pb), олова (Sn), тантала (Ta), титана (Ti),
 15 ванадия (V), вольфрама (W), цинка (Zn) и/или циркония (Zr).

Предпочтительно эти водные композиции содержат сшивающий агент, выбираемый из группы, состоящей из: силанов, силоксанов, разновидностей фенольных смол или аминов, в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л.

Особенно предпочтительно водные композиции содержат комплексные фториды
 20 титана и/или циркония в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л.

Особенно предпочтительно водные композиции содержат комплексные фториды титана и/или циркония в количестве от 0,1 г/л до 30 г/л.

Водные композиции имеют содержание по меньшей одного пеногасителя.

Кроме того, водные композиции могут содержать по меньшей мере одну добавку,
 25 выбираемую из группы, состоящей из: пигментов, биоцидов, вспомогательных средств для диспергирования, вспомогательных средств для образования пленки, вспомогательных средств для регулирования значения pH, загустителей и средств, способствующих растеканию.

Предпочтительно перед контактированием и нанесением покрытия на металлические
 30 поверхности с помощью водной композиции на стадии процесса II, эти металлические поверхности очищаются, протравливаются или предварительно обрабатываются.

Предпочтительно в способе согласно изобретению каждая из водных композиций образует покрытие на основе ионогенного геля, причем толщина слоя всех осажденных
 35 покрытий после сушки и сшивки всех нанесенных слоев находится в диапазоне от 3 до 500 мкм, предпочтительно от 5 до 300 мкм, и особенно предпочтительно от 8 до 100 мкм, и осаждается от 2 до 10, предпочтительно от 3 до 5 слоев.

Отдельные органические покрытия образуются в ванне для окунания от 0,05 до 20 минут и после сушки соответственно имеют толщину сухой пленки в диапазоне от 1 до
 100 мкм, предпочтительно от 3 до 60 мкм и особенно предпочтительно 5 до 30 мкм.

Изобретение также касается водных композиций для применения в способе согласно изобретению, состоящих соответственно из смеси по меньшей мере одной
 40 стабилизированной дисперсии с содержанием твердого вещества от 30 до 90% масс., вязкостью от 100 до 5000 мПа·с и плотностью от 1,0 до 1,2 г/см³ в количестве от 0,01 до 80,0% масс., в пересчете на всю массу полученной в результате смеси, с
 45 гелеобразователем в количестве от 0,001 до 20,0% масс., в пересчете на всю массу полученной в результате смеси, причем эти водные композиции имеют значение pH в диапазоне от 1 до 7.

Кроме того, предпочтительно водные композиции содержат один или несколько

представителей, выбираемых из следующих групп:

- а) сшивающий агент, выбираемый из группы, состоящей из силанов, силоксанов, разновидностей фенольных смол или аминов, в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л,
- б) комплексные фториды титана и/или циркония в количестве от 0,01 г/л до 50 г/л,
- в) содержание по меньшей мере одного пеногасителя и
- д) по меньшей одна добавка, выбираемая из группы, состоящей из пигментов, биоцидов, вспомогательных средств для диспергирования, вспомогательных средств для образования пленки, вспомогательных средств для регулирования значения pH, загустителей и средств, способствующих растеканию.

Покрытие согласно изобретению предпочтительно можно использовать для субстратов с нанесенным покрытием, таких как проволока, проволочная сетка, лента, металлический лист, профиль, облицовка, часть транспортного средства или летательного аппарата, элемент для бытового прибора, элемент в строительстве, стойка, элемент направляющего ограждения, нагревателя или забора, формованная деталь сложной геометрии или мелкая деталь, как, например, винт, гайка, фланец или пружина. Особенно предпочтительно оно используется в автомобилестроении, в строительстве, для приборостроения, для бытовых приборов или в монтаже систем отопления. Применение способа согласно изобретению является особенно предпочтительным для нанесения покрытия на субстраты, которые доставляют проблемы при покрытии электрофоретическим лаком.

Далее изобретение более подробно описывается на основании примеров, без необходимости ограничивать тем самым общее техническое решение, соответствующее пункту 1 формулы изобретения.

Примеры

Сначала представлено общее описание использованных материалов и проведения способа.

А. Субстраты:

1: Электролитически оцинкованный стальной лист с цинковым покрывающим слоем, составляющим 5 мкм, толщина листа 0,81 мм,

2: Холоднокатаная сталь, толщина листа примерно 0,8 мм,

3: Алюминиевый сплав класса качества АС 170, толщина листа примерно 1,0 мм.

В. Щелочная очистка:

1: 30 г/л Gardoclean[®] S 5176 и 4 г/л Gardobond[®] Additiv H 7406 фирмы Chemetall GmbH, приготовленные в водопроводной воде. Металлические листы очищали 180 с в ванне с орошением при 60°C, а затем 120 с промывали водопроводной водой и 120 с деионизированной водой в ванне для окунания.

С. Предварительная обработка:

1: Предварительная обработка на основе фосфата цинка (Gardobond 26S фирмы Chemetall GmbH)

2: Предварительная обработка на основе силана (Oxsilan 9810/2 фирмы Chemetall GmbH)

Покрытие поверхностей с помощью композиций согласно изобретению для образования органического покрытия:

Все смеси наносились на соответствующий субстрат при помощи ванны для окунания, при комнатной температуре, в течение 5 минут.

Д. Компоненты композиций

Все данные в нижеприведенных таблицах обозначают процентные массовые доли в форме поставки соответствующих компонентов. Процентная доля содержащейся

полностью обессоленной воды соответствует разности, составленной из суммы указанных в таблице содержаний и 100 массовых процентов.

а) Использованные связующие средства (полимерные дисперсии/суспензии)

1: Дисперсия А

5 Неионогенная стабилизированная полиэпоксидная дисперсия с содержанием твердого вещества 45-49%, значением pH 5,0-6,0, вязкостью 1000-2000 мПа·с, эпоксидным эквивалентом 2300-2800 и плотностью 1,1 г/см³.

2: Дисперсия В

10 Неионогенная стабилизированная полиуретановая дисперсия с содержанием твердого вещества 30%, величиной pH 3,0-6,0, вязкостью 300-2000 мПа·с и плотностью 1,1 г/см³.

3: Дисперсия С

Ионная стабилизированная полиакрилатная дисперсия с содержанием твердого вещества 50%, значением pH 7,5-8,5, вязкостью 200 мПа·с, плотностью 1,05 г/см³.

15 б) Использованные гелеобразователи

1: Гелеобразователь А

В качестве гелеобразователя применялась смесь 1:1 из полисахарида с молекулярной массой приблизительно 70000 г/моль, степенью амидирования 11%, степенью этерификации 10%, степенью эпоксицирования 0%, содержанием галактуроновой кислоты 88% и полисахарида с молекулярной массой приблизительно 70000 г/моль, степенью амидирования 0%, степенью этерификации 38%, степенью эпоксицирования 0%, содержанием галактуроновой кислоты 85%. Для составления композиции применяли 2%-ный водный раствор полисахарида.

2: Гелеобразователь В

25 В качестве гелеобразователя применялся полисахарид с молекулярной массой приблизительно 70000 г/моль, степенью амидирования 0%, степенью этерификации 15%, степенью эпоксицирования 0%, содержанием галактуроновой кислоты 85%. Для составления композиции применяли 2%-ный водный раствор полисахарида.

с) Пигменты

30 1: Пигментная паста с газовой сажей Gasruss-RCC на основе диспергирующей смолы для применения в водных системах для нанесения покрытий, со значением pH в кислой области, с содержанием пигмента 4%, содержанием наполнителя 50%, содержанием диспергирующих добавок 10%, имеющая результирующее содержание твердого вещества примерно 60%.

35 2: Микронизированный белый пигмент на основе диоксида титана - рутила, с неорганическим и органическим покрытием

3: Красный железокислый пигмент, укрывистый, в водной дисперсии с маркой красителя Colour Index Pigment Red 101/77491, со значением pH 7-10 и плотностью от 1,7 до 1,9 г/см³

40 4: Фталоцианин меди, альфа, в водной дисперсии, марка красителя Colour Index Pigment Blue 15:2/74160, со значением pH 7-10 и плотностью от 1,1 до 1,3

5: Хинолиновый желтый, хорошо текучая паста, с маркой красителя Colour Index Pigment Yellow 138/56300, со значением pH 7-10 и плотностью 1,3-1,4.

45 d) Добавки

1: Фторидсодержащие водные растворы для предварительной обработки - не использовались, если использовали субстраты с предварительной обработкой (см. пункт II). Предпочтительно служили для осаждения на алюминиевых субстратах.

2: Фосфорная кислота в виде водного раствора (20%).

3: Пеногаситель на основе природных масел, эмульгаторов и с содержанием в воде формы поставки 1% масс. Данные в таблице относятся к количеству раствора на один литр композиции.

Предпочтительно добавки применялись, когда композиции должны были доводиться до значения pH или образовывали пену.

Сводная таблица композиции, применяемых в качестве примеров

10

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 1: Примеры композиций для нанесения покрытий согласно изобретению и последовательность нанесения покрытий

№	Связующее средство			Гелеобразователь		Пигмент					pH
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	
1	43,0			25,0		7,0					5,0
2		67,0		25,0		7,0					5,5
3			40,0	25,0		7,0					6,5
4	43,0				25,0	7,0					4,0
5		67,0			25,0	7,0					4,5
6			40,0		25,0	7,0					5,5
7	14,3	22,3	13,3	25,0		7,0					5,5
8	14,3	22,3	13,3		25,0	7,0					4,5
9	43,0			25,0			5,0				5,5
10		67,0		25,0			5,0				6,0
11			40,0	25,0			5,0				6,5
12	43,0				25,0		5,0				5,0
13		67,0			25,0		5,0				5,5
14			40,0		25,0		5,0				6,0
15	14,3	22,3	13,3	25,0			5,0				6,0
16	14,3	22,3	13,3		25,0		5,0				6,0
17	43,0			25,0				1,0			5,2
18		67,0		25,0				1,0			5,7
19			40,0	25,0				1,0			6,7
20	43,0				25,0			1,0			4,2
21		67,0			25,0			1,0			4,7
22			40,0		25,0			1,0			5,7
23	14,3	22,3	13,3	25,0				1,0			5,7
24	14,3	22,3	13,3		25,0			1,0			4,7
25	43,0			25,0					2,0		5,2
26		67,0		25,0					2,0		5,7
27			40,0	25,0					2,0		6,7
28	43,0				25,0				2,0		4,2

29		67,0			25,0				2,0		4,7
30			40,0		25,0				2,0		5,7
31	14,3	22,3	13,3	25,0					2,0		5,7
32	14,3	22,3	13,3		25,0				2,0		4,7
33	43,0			25,0						3,0	5,2
34		67,0		25,0						3,0	5,7
35			40,0	25,0						3,0	6,7
36	43,0				25,0					3,0	4,2
37		67,0			25,0					3,0	4,7
38			40,0		25,0					3,0	5,7
39	14,3	22,3	13,3	25,0						3,0	5,7
40	14,3	22,3	13,3		25,0					3,0	4,7

Е: Промывка органического покрытия:

Промывка после нанесения органического покрытия служит для того, чтобы удалить неприлипающие компоненты композиции и скопления композиции и оформить ход процесса настолько близко к реальности, насколько возможно, как это обычно для использования в промышленности.

Ф: Сушка и сшивка покрытия:

Сушка или сушка с образованием пленки, причем под образованием пленки согласно настоящему изобретению также понимают горячую сушку или сшивку покрытия, в частности, органических полимерных компонентов:

1: 200°C в течение 20 минут

Примеры последовательности нанесения покрытия

В качестве примеров, без ограничения этими примерами, здесь следует привести следующие последовательности нанесения покрытия на субстрат 2:

Пример 1

Стадия I предоставление субстрата 2 с очищенной металлической поверхностью

Стадия II в течение 120 с при помощи композиции №9 (толщина высушенной пленки 15 мкм)

Стадия III в течение 15 с

Стадия V в течение 60 с при помощи композиции №1 (толщина высушенной пленки 5 мкм)

Стадия III в течение 15 с

Стадия V в течение 80 с при помощи композиции №10 (толщина высушенной пленки 10 мкм)

Стадия III в течение 15 с

Стадия V в течение 60 с при помощи композиции №4 (толщина высушенной пленки 5 мкм)

Стадия III в течение 15 с

Стадия V в течение 60 с при помощи композиции №11 (толщина высушенной пленки 5 мкм)

Стадия III в течение 15 с

Сушка и образование пленки покрытия при 170°C в течение 10 минут. Получается

оптически ясно различимое в результате добавки пигмента, пятислойное покрытие с применением трех использованных в качестве примеров связующих средств в различных слоях.

Пример 2

- 5 Стадия I предоставление субстрата 2 с очищенной металлической поверхностью
Стадия II в течение 180 с при помощи композиции №15 (толщина высушенной пленки 20 мкм)
Стадия III в течение 15 с
Стадия V в течение 60 с при помощи композиции №7 (толщина высушенной пленки 10 20 мкм)
Стадия III в течение 15 с
Стадия V в течение 80 с при помощи композиции №16 (толщина высушенной пленки 20 мкм)
Стадия III в течение 15 с
15 Сушка и образование пленки покрытия при 170°C в течение 10 минут.
Получается оптически ясно различимое в результате добавки пигмента, трехслойное покрытие.

Пример 3

- Стадия I предоставление субстрата 2 с очищенной металлической поверхностью
20 Стадия II в течение 180 с при помощи композиции №3 (толщина высушенной пленки 20 мкм)
Стадия III в течение 15 с
Стадия V в течение 60 с при помощи композиции №11 (толщина высушенной пленки 20 мкм)
25 Стадия III в течение 15 с
Стадия V в течение 80 с при помощи композиции №3 (толщина высушенной пленки 20 мкм)
Стадия III в течение 15 с
Сушка и образование пленки покрытия при 170°C в течение 10 минут. Получается
30 оптически ясно различимое в результате добавки пигмента, трехслойное покрытие, составляющее примерно 60 мкм.

(57) Формула изобретения

1. Способ покрытия металлических поверхностей субстратов с помощью водных
35 композиций в форме дисперсии и/или суспензии, которые содержат по меньшей мере одно стабилизированное связующее средство и один гелеобразователь и с помощью которых на стадии предварительной обработки и/или во время контактирования катионы, извлеченные растворением из металлической поверхности, образуют покрытие на основе ионогенного геля, при котором нанесение покрытия осуществляют
40 посредством:

- I) предоставления субстрата с очищенной металлической поверхностью,
II) контактирования металлических поверхностей с первой водной композицией в форме дисперсии и/или суспензии и нанесения с ее помощью покрытия,
III) при необходимости промывки органического покрытия,
45 IV) при необходимости сушки органического покрытия и
V) покрытия по меньшей мере двумя дополнительными композициями для нанесения покрытий перед сушкой и сшивкой всех нанесенных слоев,
причем стабилизированные связующие средства выбраны из группы, состоящей из:

неионогенно стабилизированных полиэпоксидных дисперсий, неионогенно стабилизированных полиуретановых дисперсий и ионно стабилизированных полиакрилатных дисперсий, причем стабилизированные связующие средства должны удовлетворять условию, что

- 5 а) водную смесь из полностью обессоленной воды, от 0,2 до 2 % масс. гелеобразователя и от 5 до 20 % масс. стабилизированного связующего средства;
- б) доводят до значения pH от 1 до 7;
- с) очищенный субстрат погружают в смесь, в соответствии с б), на 1-15 минут при комнатной температуре и
- 10 д) проверяют, произошло ли осаждение органического покрытия, составляющего по меньшей мере 1 мкм, причем
- е) дополнительно проводят проверку без гелеобразователя, путем того, что получают смесь из полностью обессоленной воды и от 5 до 20 % масс. подлежащей проверке дисперсии;
- 15 ф) смесь, полученную в е), также доводят до значения pH от 1 до 7 и
- г) повторяют описанную в с) и д) проверку.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стабилизированные связующие средства должны удовлетворять условию, что

- а) водную смесь из полностью обессоленной воды, от 0,3 до 1 % масс. гелеобразователя и от 7 до 15 % масс. стабилизированного связующего средства;
- 20 б) с помощью минеральной кислоты доводят до значения pH от 1,5 до 5;
- с) очищенный субстрат погружают в смесь, в соответствии с б), на 2-15 минут при комнатной температуре и
- д) проверяют, произошло ли осаждение органического покрытия, составляющего
- 25 по меньшей мере 2 мкм, причем
- е) дополнительно проводят проверку без гелеобразователя, путем того, что получают смесь из полностью обессоленной воды и от 7 до 15 % масс. подлежащей проверке дисперсии;
- ф) смесь, полученную в е), также с помощью минеральной кислоты доводят до
- 30 значения pH от 1,5 до 5 и
- г) повторяют описанную в с) и д) проверку.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водные композиции содержат стабилизированную дисперсию с содержанием твердого вещества от 20 до 90 % масс., вязкостью от 100 до 5000 мПа·с, плотностью от 1,0 до 1,2 г/см³ и значением pH в

35 диапазоне от 0,5 до 10 в количестве от 0,01 до 80,0 % масс., в пересчете на общую массу полученной в результате смеси, а также по меньшей мере один гелеобразователь в количестве от 0,001 до 20,0 % масс., в пересчете на общую массу полученной в результате смеси.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водные композиции, кроме того, содержат один или несколько представителей, выбранных из следующих групп:

- а) сшивающий агент, выбранный из группы, состоящей из силанов, силоксанов, разновидностей фенольных смол или аминов, в количестве от 0,01 до 50 г/л,
- б) комплексные фториды титана и/или циркония в количестве от 0,01 до 50 г/л,
- с) содержание по меньшей мере одного пеногасителя и
- 45 д) по меньшей мере одна добавка, выбранная из группы, состоящей из пигментов, биоцидов, вспомогательных средств для диспергирования, вспомогательных средств для образования пленки, кислотных или/и основных вспомогательных средств для регулирования значения pH и загустителей и средств, способствующих растеканию.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гелеобразователь выбран из группы, состоящей из: а) по меньшей мере одного полисахарида на основе гликогенов, амилоз, амилопектинов, каллоз, агар-агара, альгинов, альгинатов, пектинов, каррагенов, целлюлоз, хитинов, хитозанов, курдланов, декстранов, фруктанов, коллагенов, геллановой камеди, гуммиарабика, крахмалов, ксантанов, траганта, камеди карайи, камеди тары и глюкоманнанов; б) по меньшей мере одного анионного полиэлектролита природного происхождения на основе полиаминокислот, коллагенов, полипептидов, лигнинов или с) по меньшей мере одного синтетического анионного полиэлектролита на основе полиаминокислот, полиакриловых кислот, сополимеров полиакриловых кислот, сополимеров акриламида, лигнинов, поливинилсульфоновых кислот, поликарбоновых кислот, полифосфорных кислот или полистиролов.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид, выбранный из таких полисахаридов со степенью этерификации карбоксильных функциональных групп в диапазоне от 5 до 75%, в пересчете на общее число спиртовых и карбоксильных групп.

7. Способ по п. 5, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид и/или по меньшей мере один анионный полиэлектролит, выбранные из таковых, имеющих молекулярную массу в диапазоне от 500 до 1000000 г/моль⁻¹.

8. Способ по п. 5, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один анионный полисахарид или по меньшей мере один анионный полиэлектролит, выбранные из таковых, имеющих степень амидирования карбоксильных функциональных групп в диапазоне от 1 до 50% или степень эпексидирования карбоксильных функциональных групп вплоть до 80%.

9. Способ по п. 5, отличающийся тем, что анионные полиэлектролиты модифицированы адгезивными группами, выбранными из группы, состоящей из химических групп многофункциональных эпоксидов, изоцианатов, первичных аминов, вторичных аминов, третичных аминов, четвертичных аминов, амидов, имидов, имидазолов, формамидов, продуктов реакции Михаэля, карбодиимидов, карбенов, циклических карбенов, циклокарбонатов, многофункциональных карбоновых кислот, аминокислот, нуклеиновых кислот, метакриламидов, полиакриловых кислот, производных полиакриловой кислоты, поливиниловых спиртов, полифенолов, полиолов, имеющих по меньшей мере один алкильный и/или арильный остаток, капролактама, фосфорных кислот, сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров эпоксидов, сульфокислот, сложных эфиров сульфокислот, винилсульфокислот, винилфосфоновых кислот, пирокатехина, силанов, а также образованных из них силанолов и/или силоксанов, триазинов, тиазолов, тиазинов, дитиазинов, ацеталей, полуацеталей, хинонов, насыщенных жирных кислот, ненасыщенных жирных кислот, алкидных смол, сложных эфиров, сложных полиэфиров, простых эфиров, гликолей, простых циклических эфиров, простых краун-эфиров, ангидридов, а также ацетилацетонов и бета-дикетогрупп, карбонильных групп и гидроксильных групп.

10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один комплексообразователь для катионов металлов или один полимер, который модифицирован с возможностью комплексования катионов металлов.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один комплексообразователь,

выбранный из таковых на основе малеиновой кислоты, аллендроновой кислоты, итаконовой кислоты, цитраконовой кислоты или мезаконовой кислоты или ангидридов или сложных полуэфиров этих карбоновых кислот.

5 12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водные композиции и полученные из них органические покрытия содержат по меньшей мере один тип катионов, выбранных из таковых на основе солей с катионным действием, выбранных из группы, состоящей из
10 меламиновых солей, нитрозосолей, оксониевых солей, аммониевых солей, солей с четвертичными катионами азота, солей производных аммония и солей металлов из серебра (Ag), алюминия (Al), бария (Ba), кальция (Ca), кобальта (Co), меди (Cu), железа (Fe), индия (In), магния (Mg), марганца (Mn), молибдена (Mo), никеля (Ni), свинца (Pb), олова (Sn), тантала (Ta), титана (Ti), ванадия (V), вольфрама (W), цинка (Zn) и/или циркония (Zr).

13. Способ по п. 4, отличающийся тем, что водные композиции содержат комплексные фториды титана и/или циркония в количестве от 0,1 г/л до 30 г/л.

15 14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что перед контактированием с водной композицией и нанесением с ее помощью покрытия на металлические поверхности на стадии процесса II) эти металлические поверхности очищают, протравливают или предварительно обрабатывают.

15 15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что каждая из водных композиций образует покрытие на основе ионогенного геля, причем толщина слоя всех осажденных покрытий после сушки и сшивки всех нанесенных слоев находится в диапазоне от 8 до 100 мкм, и осаждается от 3 до 10, предпочтительно от 3 до 5 слоев.

25 16. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отдельные органические покрытия получают в ванне для окунаения через 0,05-20 минут и после сушки соответственно имеют толщину сухой пленки в диапазоне от 3 до 60 мкм и особенно предпочтительно 5 до 30 мкм.

30

35

40

45